



**Alexandre Mestre Deodato**

Licenciado em Engenharia Mecânica – Ramo Energia

## **Otimização da Produção de Biogás por Co-digestão Anaeróbia**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia de Energias Renováveis

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa, Professor  
Auxiliar da UNL/FCT

Co-orientador: Professor Doutor Mário Ventim Neves,  
Professor Auxiliar da UNL/FCT

Júri:

Presidente: Professora Doutora Anabela Monteiro Gonçalves Pronto

Arguente: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo

Vogal: Professor Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Março 2019**

(página deixada intencionalmente em branco)

## **FICHA TÉCNICA**

Título: Otimização da produção de biogás por co-digestão anaeróbia

Autor: Alexandre Mestre Deodato

Objetivo do presente trabalho: Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, para obtenção de Grau de Mestre em Engenharia das Energias Renováveis

Orientação científica do trabalho: Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da UNL/FCT e Professor Doutor Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar da UNL/FCT

Contactos do autor:

Email: [af.deodato@campus.fct.unl.pt](mailto:af.deodato@campus.fct.unl.pt)

Local: Lisboa, Portugal

Ano: 2019

Copyright©

O conteúdo da presente dissertação é da inteira responsabilidade do autor.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

(página deixada intencionalmente em branco)

## **AGRADECIMENTOS**

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração de várias pessoas às quais expresso os meus agradecimentos.

À equipa de orientação: Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da FCT-UNL, pela orientação, oportunidade concebida de realizar esta dissertação e por todo o apoio, conhecimento e disponibilidade fundamentais para tal. Ao Professor Doutor Mário Ventim Neves, Professor auxiliar da FCT-UNL pela coorientação e oportunidade concebida.

À Sr.<sup>a</sup> Rita Braga, técnica do DCTB/FCT/UNL, e à Sr.<sup>a</sup> Rosa Pinto, auxiliar de laboratório do DCTB/FCT/UNL, por toda a ajuda prestada na realização de análises laboratoriais. A todos aqueles com o quais tive a oportunidade de partilhar o laboratório, especialmente à Doutoranda Elena Surra por todo o aconselhamento científico e disponibilidade concebida, o Doutorando Diogo Dias, ao Miguel Nogueira e ao Nuno Morgado por todo o apoio e conhecimento, assim como companheirismo e boa disposição.

A todos os colegas do MEER, colegas de trabalho e amigos, no apoio demonstrado para a realização desta dissertação.

À Sofia Santos, minha namorada e estrela guia, por me apoiar e incentivar, por todo o carinho que me levou a nunca desistir. A ela dedico esta dissertação.

Aos meus Pais e família, por todo o apoio aos quais também dedico esta dissertação.

Agradecimento ao financiamento prestado pelo Laboratório Associado para a Química Verde - LAQV cujo financiamento provém de fundos nacionais através da FCT/MCTES (UID/QUI/50006/2019).

Este trabalho de dissertação de mestrado foi desenvolvido no âmbito do trabalho de doutoramento da aluna Elena Surra, do Programa Doutoral em Bioenergia, pelo que uma parte da informação anteriormente obtida pela doutoranda foi gentilmente cedida pela mesma para a realização da presente dissertação.

(página deixada intencionalmente em branco)

## RESUMO

A presente dissertação teve como objetivo a otimização da produção de biogás por Co-Digestão Anaeróbia (co-DA) de um hidrolisado da Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos (hFORSU), com glicerol puro (GP) e glicerol de origem industrial (GI). A hFORSU utilizada no presente trabalho apresentou um elevado teor de azoto. A co-DA com o glicerol, com uma elevada biodegradabilidade e elevado teor de carbono, permite obter um equilíbrio da razão C/N, o que teoricamente possibilita uma otimização da produção de biogás.

A hFORSU foi submetida isoladamente a digestão anaeróbia (DA) e em co-DA com o GP e o GI, numa unidade laboratorial, sob regime termófilo. Nos ensaios de co-DA utilizaram-se três misturas diferentes: a) mistura de hFORSU com GP, em que se promoveu o aumento da Carga Orgânica Aplicada (COA) em 20% relativamente ao ensaio de DA de hFORSU; b) mistura de hFORSU com GP, com um aumento da COA de 45%; c) mistura de hFORSU com GI, com um aumento da COA de 20%.

Na co-DA com GP, com um aumento de COA de 20%, foi possível obter-se os resultados mais elevados e uma estabilização do processo, em relação à DA de apenas hFORSU. Neste ensaio foi registado um aumento em 20,2% de produção de biogás acumulado, e de 30,4% e 26,5% na produção específica de biogás e metano, respetivamente. Dentro dos ensaios de co-DA foram obtidos os menores resultados de produção específica de biogás e metano, e uma instabilidade do processo, na co-DA com mistura de GP, com um aumento de COA de 45%, e na co-DA com mistura de GI, com um aumento da COA de 20%.

O glicerol revelou ser um co-substrato interessante, em especial o GP com um aumento de COA de 20%.

Palavras-chave: Biogás, Co-digestão anaeróbia, FORSU, Glicerol puro, Glicerol industrial

(página deixada intencionalmente em branco)



## **ABSTRACT**

The aim of this dissertation was to optimize biogas production by Co- Anaerobic Digestion (Co-AD) of a hydrolyzed Organic Fraction of Urban Solid Wastes (hOFMSW) with Pure Glycerol (PG) and Industrial Glycerol (IG).

The main substrate, hOFMSW showed limitations, such as a high nitrogen content. Co-AD with another residue, such as glycerol, with high biodegradability and carbon content, allows a balance of the C/N ratio which enables the theoretical optimization of biogas production.

The hOFMSW was submitted to DA alone and Co-AD with PG and IG, in a laboratory unit under thermophilic conditions, in three different mixtures: a) mixture of hOFMSW with PG in increase of Organic Load Rate (OLR) in 20%; b) mixture of hOFMSW with PG in increase of OLR in 45%; c) mixture of hOFMSW with IG at 20% OLR increase.

The highest results and a stabilization of the process were obtained in Co-AD with mixture of PG in increase of OLR in 20%, comparing to the AD of hOFMSW-only. In this assay it was achieved an increase of 20.2%, in the cumulative biogas production; and of 30.4% and 26,5% in the specific production of biogas and methane related to volatile solids addition. Comparing the Co-AD assays, the worst results and a process instability were obtained in Co-AD with mixture of PG with hOFMSW in a higher increase of OLR, 45%; and in Co-AD with mixture of IG with hOFMSW in increase of OLR in 20%.

Glycerol has proved to be an interesting co-substrate, in particular, PG in increase of OLR in 20%.

Keywords: Anaerobic co-digestion, Biogas, Industrial glycerol, OFMSW, Pure glycerol

(página deixada intencionalmente em branco)

## ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento geral .....	1
1.2. Enquadramento energético .....	2
1.3. Aproveitamento e valorização de resíduos.....	3
1.3.1. Aproveitamento e valorização de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) ..	3
1.3.2. Aproveitamento e valorização de glicerol como resíduo .....	4
1.4. Digestão anaeróbia (DA) .....	4
1.4.1. Fases da digestão anaeróbia .....	5
Hidrólise .....	5
Acidogénese .....	6
Acetogénese .....	6
Metanogénese .....	6
1.4.2. Alguns fatores condicionantes do processo de digestão anaeróbia....	7
Temperatura .....	7
pH.....	7
Potencial redox .....	8
Tempo de Retenção Hidráulico (TRH) .....	8
Agitação.....	9
Carga orgânica aplicada .....	9
Razão C/N e micronutrientes .....	10
1.4.3. Presença de inibidores ou compostos tóxicos .....	10
AOVs.....	11
Sulfuretos.....	11
Amoníaco e ião amónio.....	11
Metais pesados e outros metais .....	12
1.5. Biogás – caracterização energética e finalidades.....	12
1.6. Co-digestão anaeróbia: revisão bibliográfica .....	15
1.6.1. Co-digestão anaeróbia de chorume de suínos e glicerol .....	16

1.6.2. Co-digestão anaeróbia de lamas de ETAR e glicerol .....	17
1.6.3. Co-digestão anaeróbia de RSU e FORSU com glicerol .....	18
1.7. Objetivo e carácter inovador da dissertação .....	19
2. Material e métodos .....	21
2.1. Unidade laboratorial .....	21
2.1.1. Descrição da unidade laboratorial .....	22
2.1.2. Condições de operação .....	23
2.2. Tipos e proveniência das amostras .....	23
2.3. Caracterização dos substratos, afluente e efluente no digestor .....	24
2.3.1. Teor de sólidos totais e voláteis .....	25
2.3.2. Carência química de oxigénio .....	26
2.3.3. Teores de azoto kjeldahl, azoto amoniacal e azoto orgânico .....	27
2.3.4. Teor de fósforo total .....	28
2.3.5. Análise elementar .....	29
2.3.6. Análise de ácidos orgânicos voláteis .....	29
2.3.7. Análise mineral .....	30
2.4. Indicadores de rendimento do processo de digestão e avaliação do biogás produzido .....	30
2.4.1. Indicadores de rendimento do processo de digestão .....	30
2.4.2. Avaliação quantitativa e qualitativa de biogás produzido .....	31
3. Resultados e discussão .....	34
3.1. Caracterização dos substratos utilizados .....	34
3.1.1. Hidrolisado de FORSU .....	34
3.1.2. Glicerol puro e glicerol industrial .....	37
3.2. Carga orgânica aplicada no digestor .....	40
3.2.1. COA em função da adição de CQOs .....	40
3.2.2. COA em função da adição de SV .....	41
3.3. Evolução dos parâmetros de controlo .....	42
3.3.1. pH .....	42

3.3.2. Temperatura.....	43
3.3.3. Potencial redox .....	43
3.4. Caracterização do afluente e efluente nos ensaios de DA e co-DA.....	45
3.4.1. Teor de ST e SV.....	45
3.4.2. Teor de CQO total e CQO solúvel .....	47
3.4.3. Teor de azoto kjeldahl, amoniacal e orgânico.....	50
3.4.4. Teor de P-total .....	52
3.4.5. Composição elementar.....	53
3.4.6. Teor de AOVs .....	54
3.4.7. Análise mineral.....	<b>Erro! Marcador não definido.</b> 56
3.5. Análise quantitativa e qualitativa do biogás produzido.....	57
3.5.1. Estabilidade de produção diária de biogás .....	57
3.5.2. Produção cumulativa de biogás.....	59
3.5.3. Composição do biogás quanto a percentagens médias de CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> S .....	60
3.6. Produção específica de biogás e metano.....	62
3.6.1. Produção específica de biogás e metano face a teor de SV adicionados.....	62
3.6.2. Produção específica de biogás e metano face a teor de CQOs adicionados.....	64
4. Conclusão e perspectivas de trabalho futuro .....	66
Referências bibliográficas .....	68

(página deixada intencionalmente em branco)

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama geral das fases envolvidas na digestão anaérobica. ....	5
Figura 2.1 - Digestor aneróbico em escala laboratorial. ....	21
Figura 2.2 - Representação da unidade laboratorial. ....	22
Figura 2.3 - Amostras utilizadas em digestão e co-digestão anaérobica: hFORSU, GP e GI respectivamente. ....	24
Figura 3.1 - Elementos quantificados por análise mineral do hFORSU. ....	37
Figura 3.2 - Elementos quantificados por análise mineral ao GI. ....	39
Figura 3.3 - Carga orgânica aplicada em função da adição de CQO solúvel. ....	40
Figura 3.4 - Carga orgânica aplicada em função de adição de sólidos voláteis. ....	41
Figura 3.5 - Evolução do parâmetro de pH nos ensaios de DA e co-DA. ....	42
Figura 3.6 - Evolução do parâmetro de temperatura nos ensaios de DA e co-DA. ....	43
Figura 3.7 - Evolução do parâmetro de potencial redox nos ensaios de DA e co-DA. ....	44
Figura 3.8 - Valor médio e desvio-padrão de teores de ST no afluente e efluente. ....	45
Figura 3.9 - Valor médio e desvio-padrão de SV no afluente e efluente. ....	46
Figura 3.10 - Eficiência de remoção de ST e SV no processo de DA e co-DA. ....	46
Figura 3.11 - Valor médio e desvio-padrão de CQOt no afluente e efluente. ....	47
Figura 3.12 - Valor médio e desvio-padrão de CQOs no afluente e efluente. ....	48
Figura 3.13 - Eficiência de remoção de CQOt e CQOs no processo de DA e co-DA. ....	49
Figura 3.14 - Concentração de N-NH <sub>4</sub> em comparação ao valor de N-kjeldahl, no afluente e efluente dos ensaios de DA e co-DA. ....	50
Figura 3.15 - Concentração de N-orgânico em comparação ao valor de N-kjeldahl, no afluente e efluente dos ensaios de DA e co-DA. ....	51
Figura 3.16 - Teor de fósforo total e eficiência de remoção de fósforo total. ....	52
Figura 3.17 - Rácio C/N do afluente na DA e co-DA. ....	53
Figura 3.18 - Teor de AOVs no afluente da DA e co-DA. ....	54
Figura 3.19 - Teor de AOVs no efluente da DA e co-DA. ....	55
Figura 3.20 - Estabilidade de produção diária de biogás. ....	57
Figura 3.21 - Produção acumulativa de biogás em condições PTAN. ....	59
Figura 3.22 - Composição do biogás obtido em cada ensaio quanto a percentagem média de CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e vestígios de outros gases. ....	60
Figura 3.23 - Teor médio de H <sub>2</sub> S, CO e H <sub>2</sub> obtido no biogás em cada ensaio. ....	61
Figura 3.24 - Produção específica de biogás e metano face a teor de SV adicionado nos ensaios de DA e co-DA. ....	62
Figura 3.25 - Produção específica de biogás e metano face a teor de CQOs adicionado nos ensaios de DA e co-DA. ....	64

(página deixada intencionalmente em branco)



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Caracterização química do hidrolisado de FORSU .	34
Tabela 3.2 - Análise elementar do hidrolisado de FORSU em base húmida.	35
Tabela 3.3 - Teor de AOVs do hidrolisado de FORSU.	36
Tabela 3.4 - Caracterização química do GP.	37
Tabela 3.5 - Caracterização química do GI.	37
Tabela 3.6 - Análise elementar do GI em base húmida.	38
Tabela 3.7 - Análise elementar do GP em base húmida	38
Tabela 3.8 - Análise elementar do afluente na DA e Co-DA	53
Tabela 3.9 - Análise mineral do afluente e efluente da DA e Co-DA.	56

(página deixada intencionalmente em branco)

## **ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA**

AOVs – Ácidos orgânicos voláteis  
C/N – Razão Carbono/Azoto  
COA – Carga orgânica aplicada  
Co-DA – Co-digestão anaeróbia  
CQO – Carência química de oxigénio  
CQO<sub>a</sub> – Carência química de oxigénio adicionada  
CQOs – Carência química de oxigénio solúvel  
CQO<sub>s</sub><sub>a</sub> – Carência química de oxigénio solúvel adicionada  
CQOt – Carência química de oxigénio total  
DA – Digestão anaeróbia  
DCTB – Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa  
DGEG – Direção-Geral de Energia e Geologia  
ETAR – Estação de tratamento de águas residuais  
ETVO – Estação de tratamento e valorização orgânica  
FER – Fonte de energia renovável  
FORSU – Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos  
GEE – Gases de efeito de estufa  
GI – Glicerol industrial  
GP – Glicerol puro  
hFORSU – Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos pré-hidrolisada  
LEL – Limite inferior de explosividade  
N-kjeldahl – Azoto kjeldahl  
N-NH<sub>4</sub> – Azoto amoniacal  
N-orgânico – Azoto orgânico  
PTAN – Pressão e temperatura ambiente normais  
P-total – Fósforo total  
RSU – Resíduos sólidos urbanos  
SF – Sólidos fixos  
ST – Sólidos totais  
SV – Sólidos voláteis  
SV<sub>a</sub> – Sólidos voláteis adicionados  
TRH – Tempo de retenção hidráulico  
UE – União Europeia

(página deixada intencionalmente em branco)

## **1. Introdução**

### **1.1. Enquadramento geral**

A produção de energia através de fontes de origem renovável tem sido uma das temáticas mais discutidas nas últimas décadas, face ao aumento do preço dos produtos petrolíferos e aos problemas gerados pelas emissões resultantes da sua utilização, procurando assim reduzir-se a dependência desses combustíveis [1, 2]. Esta procura deu origem ao desenvolvimento de várias formas de produção de energia renovável, tanto na Europa como a nível global, tendo-se verificado, nos últimos anos, em Portugal, um grande investimento na energia eólica, solar e energia hídrica. A energia gerada a partir de biomassa surge, neste contexto, com uma menor percentagem de representatividade, ao apresentar uma percentagem de apenas 4,2% da capacidade instalada do país, com predomínio de centrais dedicadas à produção de energia elétrica [3].

Contudo, dentro do subsector da energia renovável produzida a partir da biomassa, surgem também outras tecnologias de produção de energia, entre as quais se pode identificar a Digestão Anaeróbia (DA). Esta tecnologia permite aliar o tratamento de resíduos e a sua valorização com a produção energética a partir da geração biológica de biogás [4]. O biogás pode ser utilizado em diversas tecnologias para a produção de energia elétrica e energia térmica, ou ser utilizado em transportes ou injetado na rede de gás natural, após ser convertido para biometano [5]. A implementação da DA varia significativamente entre diversos países do mundo, desde uma pequena escala, em países em desenvolvimento, até modelos à escala industrial, em países desenvolvidos. São vários os fatores que contribuem para esta desigualdade, desde económicos e políticos, a implicações tecnológicas e ambientais [6].

A presente dissertação enquadra-se na produção energética a partir de fonte renovável, com o principal objetivo de otimização da produção de biogás através da co-DA.

A co-DA estudada no presente trabalho teve por base a Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos (FORSU), utilizada nos digestores anaeróbios da Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO) da Valorsul, e como co-substratos o glicerol puro (GP) e glicerol industrial (GI).

## **1.2. Enquadramento energético**

No que se refere à produção de energia elétrica total renovável anual, em 2017, Portugal encontrava-se nos 24108 GWh, valor abaixo do referente ao ano de 2016, que se encontrava nos 33503 GWh, segundo dados da DGEG (2018).

No final de 2017, a potência instalada em unidades de produção de energia elétrica, a partir de fontes renováveis, era de 13776 MW, com maior representação da energia hídrica, 51,5%, e eólica, de 38,6% [7]. Dentro da energia hídrica, a grande hídrica é discutível como energia renovável devido aos impactos ambientais associados, contudo é contabilizada como energia renovável.

Quanto à potência instalada em unidades de produção de energia elétrica a partir de biomassa, a sua representatividade era de 5,4%, com 744 MW. A produção de energia elétrica a partir de biomassa era de 3498 GWh. Dentro da biomassa, o biogás apresentava 91 MW de potência instalada e 287 GWh em energia elétrica produzida [7].

Atualmente, em Portugal, a DA é vista principalmente como uma forma de complementar os atuais sistemas de tratamento de lamas em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's), ou apenas de responder às exigências legais de funcionamento de unidades agrícolas e agroindustriais, tendo em conta os objetivos a atingir nas vertentes de redução dos impactos destes setores no ambiente e na produção de energia renovável. A produção de biogás a partir da FORSU representa ainda um valor reduzido relativamente ao biogás produzido em aterros e ETAR.

Tendo em conta metas pretendidas para a promoção do desenvolvimento sustentável, a injeção de biogás na rede de gás natural, sob forma de biometano [8, 9] surge como solução privilegiada. No entanto a produção de biogás surge ainda como uma aposta política reduzida, apesar de presente a sua injeção, no Decreto-Lei nº 231/2012, de 26 de outubro, que altera o Decreto-Lei nº 140/2006, de 26 de julho, e que define os requisitos técnicos, de qualidade e de segurança do biogás [10].

Ao nível Europeu a situação é diversa da situação nacional. Em 2014 existiam 17240 centrais produtoras de biogás, com uma potência instalada de 8293 MW. A Finlândia e a Alemanha eram dois dos países que mais se destacavam no aproveitamento energético deste recurso [11]. Adquiriam ainda posição de relevo (i) a Itália, com aproximadamente 1555 unidades produtoras de biogás, das quais 1255 eram unidades instaladas em complexos agrícolas, totalizando 1169 MW, (ii) a Áustria, com 400 unidades produtoras de biogás, (iii) a Dinamarca, com cerca de 154 unidades de DA, das quais cerca de 67 se

localizavam em quintas agrícolas [12], e (iv) o Reino Unido, com 813 centrais de biogás, correspondendo a 1440 MW de potência instalada [13, 14].

### **1.3. Aproveitamento e valorização de resíduos**

A valorização energética de resíduos é vista como uma das futuras fontes de energia renováveis mais relevantes. Resíduos como as lamas de ETAR, agropecuários, de explorações agrícolas, de indústrias transformadoras do setor agroalimentar e resíduos sólidos urbanos, entres outros, são de especial interesse pelas seguintes razões [8, 15]: (i) não competem com as culturas alimentares no uso de terras agrícolas; (ii) a sua valorização pode ajudar num decréscimo da utilização de energia proveniente de combustíveis fósseis; (iii) podem ter um papel importante na mitigação de emissões de Gases com Efeito de Estufa (GEE); (iv) contribuem para a reciclagem de nutrientes para o setor agrícola, reduzindo-se a aquisição de fertilizantes minerais.

#### **1.3.1. Aproveitamento e valorização de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)**

De acordo com os dados preliminares apurados de 2015, foram recolhidos, nesse ano, em Portugal, cerca de 4,8 milhões de toneladas de RSU. Este quantitativo representa cerca de 464 kg de RSU gerados por habitante, o que se traduz num acréscimo de 11 kg por habitante do total apurado em 2014. Isto torna Portugal como o 19º Estado Membro da União Europeia com a maior quantidade de RSU eliminada em aterro, pelo terceiro ano consecutivo [16]. Surge assim a necessidade de se reduzir e/ou obter novas formas de tratamento e reaproveitamento, conforme exposto no Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos – PERSU 2020 [17].

No âmbito do reaproveitamento e valorização energética de RSU surge a empresa Valorsul, que, entre outras atividades, produz biogás a partir dos resíduos orgânicos biodegradáveis (resíduos urbanos biodegradáveis e resíduos verdes), através de DA na Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO). O biogás é depois utilizado na produção de energia elétrica, nomeadamente 10185 MWh anuais, a partir de 40643 t de resíduos orgânicos, segundo dados da Valorsul para o ano de 2015 [18].

### **1.3.2. Aproveitamento e valorização de glicerol como resíduo**

Entre os resíduos do setor da indústria transformadora, pode identificar-se o glicerol, proveniente da indústria de produção de biodiesel, a partir da reação de transesterificação entre um óleo vegetal, ou gordura animal, com um álcool catalisador [19].

Por cada unidade volumétrica de biodiesel obtido através da transesterificação estima-se uma percentagem de 10% de glicerol, como subproduto [19, 20]. Ao nível mundial, tem-se registado um aumento da produção de biodiesel nos últimos anos, com uma produção de 30,8 milhões de m<sup>3</sup> em 2016, equivalente a um crescimento de 7,5% face a 2015. Até 2022 é estimado um aumento da produção de 4,5 % por ano, até um valor de aproximadamente 41 milhões de m<sup>3</sup>, com a UE a ser o maior produtor e consumidor de biodiesel [19, 21]. Este facto eleva a produção de glicerol, em certos países, acima das necessidades de mercado. Atualmente, o glicerol após processos de purificação, tem a sua maior utilização na indústria alimentar e farmacêutica, havendo uma necessidade de se obter outras formas de utilização que permitam a valorização integral do glicerol excedente.

Neste contexto surge a DA, com o glicerol a ser um potencial co-substrato devido à sua disponibilidade, elevado teor de carbono, elevada carência química de oxigénio e elevada biodegradabilidade [22, 23].

### **1.4. Digestão anaeróbia (DA)**

A DA é um processo de degradação biológica de matéria orgânica com a produção de biogás, por meio de uma comunidade complexa de microrganismos, através de relações de benefício mútuo e cooperação entre si [24]. Estes microrganismos são sensíveis a condições de operação do bio-reator, sendo que qualquer mudança que ocorra, como alteração de carga orgânica afluente, temperatura, pH, potencial redox ou concentração de substâncias inibidoras e nutrientes, pode causar uma alteração significativa na produção de biogás, ou mesmo inibir o processo [25]. Este processo biológico ocorre em condições anaeróbias, de modo a converter carbono orgânico em metano e dióxido de carbono (principais gases constituintes do biogás) e um digerido líquido que pode ser compostado e valorizado como corretivo orgânico de solos agrícolas [26].

Neste processo existem dois produtos finais, um deles é o biogás, que é constituído essencialmente por cerca de 50 a 75% (v/v) de metano (CH<sub>4</sub>) e 25 a 45% (v/v) de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [27]. No biogás podem ainda ser encontrados os seguintes gases: vapor



de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), oxigénio ( $\text{O}_2$ ), hidrogénio ( $\text{H}_2$ ), ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), azoto ( $\text{N}_2$ ) e amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) [24], que podem representar, em média, cerca de 1% do biogás [28].

Como se indicou anteriormente, o outro produto final da DA consiste numa fração composta por resíduos não biodegradáveis, designado por digerido, o qual dependendo da composição poderá ser usado como fertilizante [29].

### 1.4.1. Fases da digestão anaeróbia

#### Hidrólise

A hidrólise (figura 1.1) é a primeira fase da DA e consiste na conversão de polímeros complexos, tais como lípidos, proteínas e polissacáridos, em moléculas mais simples de menor peso molecular (monómeros), como ácidos gordos, aminoácidos e monossacáridos [5, 30].

Este processo pode limitar o processo geral da DA [31], especialmente se o substrato for constituído por celulose, proteínas, lenhina e lípidos, que dificultam a degradação da matéria orgânica e levam ao bloqueio do processo por não haver condições necessárias para as fases posteriores da digestão [32, 33].

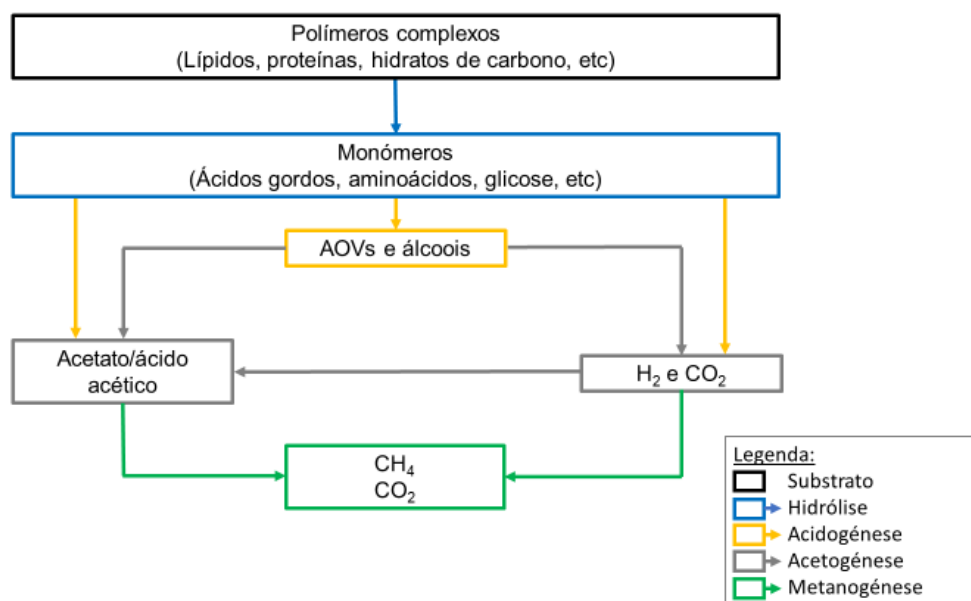


Figura 1.1 - Diagrama geral das fases da digestão anaeróbia.

### **Acidogénese**

A acidogénese ocorre posteriormente à hidrólise (figura 1.1). Os produtos gerados na hidrólise são fermentados para formar Ácidos Orgânicos Voláteis (AOVs) (tais como ácido acético, ácido propanóico e ácido butírico) [34][35], álcoois (como etanol e metanol), acetato, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> [36]. Dá-se ainda a formação de NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S dependendo da composição do substrato em N e S [37].

Dentro destas reações as mais comuns são a formação de ácido acético, ácido propanóico e etanol a partir da glicose [38].

Esta fase é caracterizada por uma acidificação do processo, devido à produção de AOVs [37, 38].

### **Acetogénese**

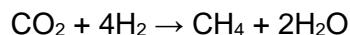
Na acetogénese, os AOVs produzidos na etapa da acidogénese são convertidos a H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e acetato (figura 1.1). Nesta fase, as bactérias acetogénicas, consumidoras de AOVs, possuem uma taxa de duplicação baixa, ocorrendo o risco de acumulação de AOVs em quantidades excessivas. A acumulação de AOVs pode causar uma acidificação do meio e a inibição da fase metanogénica [37].

Ocorre também, nesta fase, o aumento da pressão parcial de H<sub>2</sub> [39]. Os microrganismos envolvidos nesta fase são muito sensíveis à concentração de H<sub>2</sub> existente no meio [35, 40], podendo o processo ser inibido devido a excesso de H<sub>2</sub>, numa pressão parcial superior a 10<sup>-2</sup> atm [38].

### **Metanogénese**

A metanogénese constitui a última fase do processo (figura 1.1). Nesta fase ocorre a formação de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, por intermédio de bactérias metanogénicas [34]; cerca de 70% de CH<sub>4</sub> formado tem origem na rutura de ligações de acetato/ácido acético (equação 1.1), enquanto os restantes 30% provêm da redução de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> (equação 1.2) [24, 41]. As bactérias metanogénicas estão dependentes do bom funcionamento de todas as fases anteriores para o fornecimento dos substratos adequados para a sua atividade [40].





(1.2)

### **1.4.2. Alguns fatores condicionantes do processo de digestão anaeróbia**

#### **Temperatura**

O controlo da temperatura na DA é crucial para um bom funcionamento do processo, uma vez que este parâmetro influencia a atividade biológica dos microrganismos presentes e consequentemente a velocidade a que ocorrem os processos metabólicos e a degradação das matérias-primas e dos compostos intermediários [27].

A digestão anaeróbia desenrola-se essencialmente em três regimes de temperatura diferentes: regime psicrófilo, no qual microrganismos são capazes de viverem e se multiplicarem a temperaturas entre os 10 e 20 °C; regime mesófilo, o qual compreende temperaturas no intervalo 20-45 °C; regime termófilo, que decorre em temperaturas no intervalo de 50-65 °C. Uma temperatura de 35 °C é usual para o regime mesófilo e 50 °C para o regime termófilo [30, 40].

A utilização de temperaturas no regime termófilo tem vantagens em relação ao regime mesófilo, tais como a solubilização dos compostos orgânicos (reações endotérmicas), a qual aumenta, acelerando assim o processo de conversão [31, 42]. O regime termófilo possibilita também uma maior quantidade de biogás e metano produzidos, num menor intervalo de tempo. No entanto, o regime de temperaturas elevadas também traz desvantagens, tais como: a) menor estabilidade do processo devido à maior sensibilidade das bactérias termófilas a variações de pH, temperatura e carga orgânica, sendo necessário uma monitorização mais frequente do processo [31]; b) maior necessidade de energia para o aquecimento do digestor [43].

#### **pH**

As bactérias envolvidas na DA, em especial as metanogénicas, exibem características sensíveis a gamas extremas de pH, tornando-se fulcral a manutenção de uma gama de pH estável [31]. Existem dois intervalos ótimos de pH nos quais podemos inserir as fases da acidogénese, acetogénese e metanogénese: o intervalo de 5,5 a 6,5 é favorável à acidogénese, onde se dá a formação inicial de ácidos na fermentação; o

intervalo de 6,5 a 8,2 é favorável à acetogénese e metanogénese, onde as bactérias degradam os AOVs e consomem  $H_2$  e  $CO_2$ , respetivamente, dando origem a  $CH_4$  e  $CO_2$  [44]. A estabilização do pH é sobretudo influenciada pela presença de alcalinidade no substrato e pela carga orgânica aplicada ao digestor, podendo ser necessária a correção do pH no decurso do processo de DA [40, 42].

### **Potencial redox**

Um dos fatores com maior influência na degradação dos substratos orgânicos na DA é a disponibilidade de aceitadores finais de eletrões. A sua disponibilidade está relacionada com o potencial redox, uma vez que este caracteriza a maior ou menor facilidade com que um meio pode ganhar ou perder eletrões. A DA ocorre apenas quando o  $CO_2$  é o aceitador final de eletrões.

O intervalo ótimo de potencial redox para que a DA ocorra situa-se em gamas fortemente negativas (condições fortemente redutoras), uma vez que estas são as condições de existência do  $CO_2$  como aceitador final de eletrões [27]. Para as bactérias metanogénicas, este intervalo situa-se entre  $-300$  e  $-330$  mV [36]; no entanto, valores inferiores a  $-450$  mV são capazes de garantir um processo anaeróbio mais eficiente, enquanto que valores mais próximos de  $-250$  mV podem indicar a presença de agentes oxidantes indesejáveis que poderão resultar em inibição do processo [30].

### **Tempo de Retenção Hidráulico (TRH)**

O TRH é definido como o tempo necessário para a degradação da matéria orgânica na fase líquida [45]. Na perspetiva de operação de um digestor, o TRH pode ser visto como o tempo que o substrato orgânico, na fração líquida, permanece no digestor [46]. Este valor, tal como observado na equação 1.3, é definido pela razão entre o volume do digestor e caudal volúmico de alimentação [42]. Este parâmetro deve ser estabelecido em função de outros fatores, tais como a temperatura, que necessita que o TRH seja mais prolongado para regime mesófilo e mais curto para regimes termófilos [47]. Quanto maior for o TRH, maior será o tempo disponível para a degradação da matéria orgânica e produção de biogás. No entanto, valores muito elevados de TRH causam uma diminuição da taxa de degradação. O TRH ótimo dever-se-á encontrar próximo do valor em que se consiga maximizar a produção de biogás [24, 30].

$$TRH = \frac{V_{digestor}}{Q_{alimentação}} \quad (1.3)$$

Onde:

$TRH$ : Tempo de retenção hidráulico (d);

$V_{digestor}$ : Volume útil do digestor (L);

$Q_{alimentação}$ : Caudal de substrato alimentado ao digestor (L/d).

### **Agitação**

A agitação adequada do digestor é fundamental para o bom funcionamento do processo de DA [8], tendo a função de proporcionar condições uniformes de temperatura, concentração de substrato, concentração de gases, entre outros parâmetros [48]. Para além disso, a agitação evita a formação de camadas de espumas na superfície e incrustações no fundo do digestor [49]. Uma agitação ligeira, a baixa velocidade, é considerada a condição ótima de agitação para digestores anaeróbios [44].

### **Carga orgânica aplicada**

A COA representa a massa de matéria orgânica que é alimentada a um digestor, por unidade de volume do digestor, por unidade de tempo, sob condições contínuas ou semi-contínuas de alimentação [47]. A COA é avaliada em função do teor de parâmetros como Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV), Carência Química de Oxigénio total (CQOt) e Carência Química de Oxigénio solúvel (CQOs). Os mais utilizados são os SV, representando estes a quantidade de sólidos passíveis de ser degradados (equação 1.4) e CQOs, exprimindo esta a quantidade de matéria orgânica passível de ser oxidada (equação 1.5) [42, 46].

Um valor elevado de carga orgânica aumenta o rendimento de biogás produzido. No entanto, aumenta também o risco de acumulação de AOVs e acidificação no digestor, o que pode resultar na diminuição do biogás produzido e até mesmo na inibição do processo [44].

$$COA_{SV} (g SV/L. dia) = \frac{SV_{afluente} \times V_{afluente}}{V_d} \quad (1.4)$$

Onde:

$SV_{afluente}$ : Concentração de SV no afluente da alimentação diária (g SV/L);

$V_{afluente}$ : Volume de afluente na alimentação diária (L/dia);

$V_d$ : Volume útil do vaso de digestão (L).

$$COA_{CQOs} (g O_2/L. dia) = \frac{CQOs_{afluente} \times V_{afluente}}{V_d} \quad (1.5)$$

Onde:

$CQOs_{afluente}$ : CQO solúvel no afluente da alimentação diária (g O<sub>2</sub>/L);

$V_{afluente}$ : Volume de afluente na alimentação diária (L/dia);

$V_d$ : Volume útil do vaso de digestão (L).

### **Razão C/N e micronutrientes**

A presença de nutrientes no substrato é um fator importante para se alcançar a estabilidade do processo [49]. O carbono e o azoto, relacionados entre si como razão C/N, é considerado um dos parâmetros mais importantes de otimização da DA [50]; um valor elevado de razão C/N é uma evidência de concentrações baixas de azoto em relação ao carbono orgânico o que evita acumulação de AOVs, prejudiciais no processo em concentrações elevadas mas essenciais no processo de produção de biogás em concentrações menores. Valores reduzidos de razão C/N indicam concentrações de azoto elevadas que por consequência pode resultar na acumulação de amoníaco (NH<sub>3</sub>), resultando na inibição da metanogénese. A razão C/N ótima encontra-se compreendida entre 20 e 30, com o valor de 25 como sendo o mais citado [51].

Além destes existem outros micronutrientes necessários, tais como fósforo, enxofre, potássio, cálcio, magnésio, ferro, níquel, cobalto, zinco, manganês e cobre, os quais são necessários em concentrações reduzidas [49]. A razão ótima para os nutrientes mais importantes na produção de metano (C, N, P, S) é de 600/15/5/1 para C/N/P/S [46] e de 100/2,5/0,5 para C/N/P [44].

### **1.4.3. Presença de inibidores ou compostos tóxicos**

A inibição do processo de DA pode ser uma consequência resultante da presença de diversos tipos de compostos ou elementos tóxicos. É conhecida uma grande variedade de substâncias que são consideradas como inibidoras para o processo anaeróbio, tais como sulfuretos, metais pesados e outros metais, amoníaco e ião amónio. Estes causam habitualmente um decréscimo na taxa de produção de metano e, nalguns casos, a própria inibição do processo [40, 52]. A inibição do processo depende da concentração dos inibidores presentes no substrato e da adaptação das bactérias aos inibidores [36, 49].

### **AOVs**

Na fase de acidogénese são produzidos AOVs, que incluem ácido acético, ácido propiónico e ácido butírico [24, 53]. Estes ácidos, quando se encontram em concentrações elevadas, tornam-se inibidores da metanogénese. Esta situação pode-se dever à produção de AOVs a taxas superiores às taxas de utilização destes por parte dos organismos metanogénicos, o que ocorre frequentemente em substratos facilmente biodegradáveis, como é o caso dos açúcares [48].

Entre os AOVs produzidos durante o processo de DA, apesar do ácido acético ser o que normalmente se encontra em maiores concentrações, a inibição da metanogénese é mais afetada pelos ácidos propiónico e butírico [54].

As concentrações para as quais o processo de DA decorre de modo estável são as seguintes: <1000 mg/L para o ácido acético, podendo chegar até aos 4000 mg/L sem probabilidades elevadas de instabilidade; <250 mg/L para o ácido propiónico, podendo chegar até aos 1000 mg/L sem probabilidades elevadas de comprometer o processo de digestão; <50 mg/L para o ácido butírico, onde concentrações superiores a este limite poderão conduzir à inibição da DA [53].

Quanto à concentração de AOVs total, esta não deverá exceder os 1000 mg/L, podendo chegar até aos 4000 mg/L sem probabilidades elevadas de instabilidade. A razão entre ácido acético e ácido propiónico deverá ser superior a 2 para se obter um processo estável. Valores inferiores a 1 indicam um processo com elevada probabilidade de instabilidade [24, 53].

### **Sulfuretos**

A formação de sulfuretos ocorre em efluentes ou resíduos com elevados teores em sulfatos. As bactérias sulfato-redutoras, que originam a formação de sulfuretos a partir da redução dos sulfatos, são dominantes, têm poucas necessidades energéticas e não dependem de relações simbióticas; assim, a presença de sulfatos no substrato orgânico alimentado ao digestor conduz à formação de sulfuretos, nomeadamente o H<sub>2</sub>S [53].

### **Amoníaco e ião amónio**

O amoníaco funciona como uma fonte de azoto para os microrganismos, podendo ser inibidor das bactérias metanogénicas, nomeadamente quando se encontra presente em concentrações elevadas e em certas condições de pH [41].

Em meio aquoso, o  $\text{NH}_3$  e o  $\text{NH}_4^+$  encontram-se em equilíbrio (equação 1.6), determinado pelo pH do processo. Com o aumento do pH, para região alcalina o  $\text{NH}_4^+$  converte-se em  $\text{NH}_3$  podendo causar toxicidade em concentrações elevadas. Contudo em concentrações de 50 a 100 mg/L de  $\text{NH}_3$  pode ocorrer o início de inibição da metanogénese [41]. Com a diminuição do pH, para região ácida, dá-se a formação de  $\text{NH}_4^+$  a partir do  $\text{NH}_3$ . Para concentrações entre 3000 e 5000 mg/L, o  $\text{NH}_4^+$  pode tornar-se tóxico [53].



### **Metais pesados e outros metais**

Os metais como Alumínio (Al), Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg), Molibdénio (Mo), Sódio (Na), Silício (Si), e metais pesados como Cádmio (Cd), Crómio (Cr), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Níquel (Ni), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn) atuam como elementos vestigiais, que em concentrações reduzidas estimulam a atividade das bactérias, mas podem apresentar efeitos tóxicos quando se encontram presentes em elevadas concentrações [36, 55, 56]. Segundo Bischofsberger et al. [57] para concentrações de Cd superiores a 20 mg/L, Cr de 100 mg/L, Cu de 40 mg/L, Ni de 10 mg/L, Pb de 340 mg/L e Zn de 150 mg/L, existe uma elevada possibilidade de resposta negativa por parte das bactérias envolvidas no processo de DA

Segundo Romero-Güiza et al. [58] existe a possibilidade de inibição devido a um concentração excessiva de elementos, para intervalos compreendidos entre 1000 a 2500 mg/L para Al, 300 a 8000 mg/L para Ca, 36 a 3400 mg/L para Cd, 27 a 2500 mg/L para Cr, 12,5 a 350 mg/L para Cu, 400 a 28934 mg/L para K, 3500 a 8000 mg/L para Na, 35 a 1600 mg/L para Ni, 67,2 a 8000 mg/L para Pb e 7,5 a 1500 mg/L para Zn. No entanto, para valores de 100 a 1035 mg/L para Ca, <1,6 mg/L para Cd, de 0,01 a 15 mg/L para Cr, de 0,03 a 2,4 mg/L para Cu, <0,3 mg/L para Fe, <400 mg/L para K, <720 mg/L para Mg, <0,05 mg/L para Mo, de 100 a 350 mg/L para Na, de 0,03 a 27 mg/L para Ni, <0,2 mg/L para Pb e de 0,03 a 2 mg/L para Zn, os elementos apresentam efeitos estimulantes para a atividade bacteriana.

## **1.5. Biogás – caracterização energética e finalidades**

O biogás é um combustível renovável derivado da decomposição biológica de resíduos, energeticamente dependente dos teores de  $\text{CH}_4$  e, em muito menor proporção,



de CO e H<sub>2</sub>. As propriedades e composição do biogás dependem do substrato orgânico fornecido ao digestor e dos vários parâmetros de operação da DA [59].

O biogás tem um grande potencial de aplicação. Na maioria dos casos, o biogás é utilizado na obtenção de energia térmica, através da combustão direta em fogões (especialmente em zonas rurais de países asiáticos) ou em caldeiras a gás convencionais, sem uma grande necessidade de purificação, podendo ser apenas submetido a condensação e remoção de partículas (desde que o teor de H<sub>2</sub>S não seja superior a 2000 ppmv).

No que diz respeito à obtenção de energia elétrica e térmica, o biogás pode ser utilizado, através do ciclo combinado de calor e energia, em motores de combustão interna a gás, ligados a geradores com rotações geralmente de 1500 rpm. Os motores utilizados podem ser os convencionais, tais como motores Otto, Diesel ou Stirling, desde que modificados para o funcionamento a gás. Os motores Otto requerem um teor mínimo de 45% (v/v) de metano, sendo usados para potências de 100 kW ou inferiores; estes motores funcionam com o mesmo princípio dos motores Otto convencionais, sendo a diferença mais importante o combustível utilizado, que será, neste caso, o biogás; para o arranque dos motores Otto a biogás é necessária uma ignição alimentada por energia externa. Os motores Diesel têm um funcionamento por injeção indireta, com o biogás a ser misturado com ar de combustão, dando-se a ignição através da compressão da mistura ar/biogás com o diesel vaporizado. Os motores Stirling têm a vantagem de poder ocorrer sem uma combustão interna, baseando-se apenas em mudanças de temperaturas nos gases de modo a ocorrer alteração de volume dos mesmos, com uma eficiência menor que os motores Gás-Otto, de 24 a 28%, e potência menor que 50 kW.

Outras formas de produção de energia elétrica consistem em microturbinas a gás, com potências no intervalo de 25-200 kW, usadas com baixo nível de emissões e eficiências comparáveis aos motores de ignição com baixa manutenção, no qual o modo de operação é o mesmo que turbinas a gás utilizando uma mistura ar-biogás [24]. A utilização de cogeração com turbinas a gás tem aumentado, sendo utilizada em sistemas de grandes, médias e pequenas dimensões. Apresentam uma eficiência na ordem dos 30%, podendo chegar aos 90% com utilização de sistemas de aproveitamento de gases de combustão [60]. Por último, podem ser utilizadas células de combustível, consideradas o futuro para as centrais elétricas de pequena escala, tendo o potencial de atingir uma alta eficiência (> 60%) e baixas emissões. Apresentam o mesmo princípio de funcionamento das células de combustíveis convencionais, com a diferença do biogás ser alimentado ao ânodo para

consequente oxidação e produção de energia elétrica através de reações eletroquímicas [24] .

Os veículos a gás podem utilizar o biogás como combustível, desde que se proceda à sua purificação prévia e este seja melhorado para a qualidade do gás natural [61]. Esta purificação consiste na descontaminação do gás, onde os contaminantes vestigiais e o CO<sub>2</sub> são removidos através de processos como “*water scrubbing*”, separação criogénica, absorção física, absorção química, adsorção com variação de pressão, separação por membranas e por via biológica [62]. Este melhoramento permite o ajuste da proporção de CH<sub>4</sub> para valores de 95-97% (v/v) e o CO<sub>2</sub> para valores de 3-5% (v/v) [35]. Finalmente, a corrente de gás obtida após o melhoramento do biogás designa-se por biometano e pode ser afinada até corresponder às especificações do gás natural, por forma a poder ser injetada na rede de gás natural [59].

As vantagens da produção de biogás devem-se ao facto de ser um gás renovável, com um poder calorífico relativamente elevado (ainda que 30 a 40% mais baixo do que o gás natural), à possibilidade de redução da emissão de GEE (cerca de 23 vezes menor do que o gás natural) e ao seu menor custo, uma vez que é produzido a partir de matéria orgânica degradável biologicamente, contribuindo para valorização energética de resíduos [34]. Como desvantagens podem citar-se a presença de H<sub>2</sub>S no biogás que obriga ao seu tratamento [63], os custos de instalação de uma unidade de DA, e os custos dos pré-tratamentos dos substratos utilizados [9, 64].

Em termos de remuneração da energia elétrica produzida, o seu valor varia entre 0,106 e 0,108 €/kW tendo em conta a potência instalada; estes valores são obtidos através da equação 1.4 para produção de energia elétrica de Fonte de Energia Renovável (FER), totalizando as parcelas que contemplam os custos evitados pelo sistema elétrico com a entrada em funcionamento dos produtores em regime especial e os benefícios ambientais proporcionados pelo uso de energia de fonte renovável [30, 65]. O valor da remuneração é influenciado maioritariamente pelo fator Z (descrito seguidamente na equação 1.7), o qual para a energia produzida a partir do biogás se encontra abaixo dos valores para fontes de energias como a solar fotovoltaica e das ondas, o que não contribui para um incentivo forte em termos de produção energética a partir de DA.

$$R_b = [f_m \times (P_F + P_V) + P_A \times Z] \times f_p \quad (1.7.)$$

Onde:

$R_b$ : Receita bruta (€/kW);

$f_m = 1$ : Fator de modulação opcional, exceto para centrais hídricas;

$P_F = \frac{5,44}{0,8 \times 8760}$ : Parcela fixa numa base anual correspondendo ao custo de investimento evitado devido a instalação de uma central renovável (€/kW);

$P_V = 0,036$ : Parcela variável numa base anual correspondendo aos custos de operação e manutenção da exploração de novos meios de produção evitados com a construção de uma central renovável (€/kW);

$P_A = 0,02 \times 0,37$ : Parcela ambiental numa base anual correspondendo ao valor de benefício ambiental proporcionado pela central de energia renovável (€/kW);

$Z = 9,2$ : Fator relacionado com a tecnologia usada e o regime de exploração respetivo com o valor de 9,2 para DA de lamas de ETAR, RSU, resíduos de agropecuária e agroalimentar, até 150 MW de potência instalada a nível nacional, passando a 3,8 caso seja superado este valor;

$f_p = 1,036$ : Fator relacionado com as perdas evitadas nas redes de transporte e distribuição dos produtores em regime especial de renováveis. Quando a central a instalar se encontra abaixo de potência de 5 MW toma o valor de 1,036, quando for superior fica com o valor de 1,015.

## **1.6. Co-digestão anaeróbia: revisão bibliográfica**

A co-digestão corresponde à degradação da matéria orgânica de um resíduo, utilizado como substrato principal, em associação com outros resíduos orgânicos (co-substratos) [66]. O processo pode ser otimizado através, por exemplo, do equilíbrio da razão C/N; correção do teor de compostos inibidores presentes num dos resíduos; fornecimento de nutrientes essenciais através de um dos substratos [67]; ou por razões económicas ao misturar dois resíduos cuja quantidade individualmente não seja suficiente para viabilizar a construção de um sistema de DA industrial [8].

A opção de co-digestão de FORSU com outro resíduo é muitas vezes justificada pela diversidade de características que a FORSU possa apresentar [68], a qual depende dos diferentes locais onde são recolhidos os RSU, nomeadamente, o grau de urbanização, cultura da população [69], práticas de reciclagem e tipos de resíduos alimentares produzidos na área de recolha [48]. Também o efeito da sazonalidade influencia a composição e a quantidade dos resíduos ao longo do ano [69].

Encontram-se descritos, na literatura, diversos ensaios de co-DA de FORSU com diversos tipos de resíduos, tais como lamas resultantes do tratamento de águas residuais

(domésticas ou industriais), resíduos de culturas alimentares (casca de arroz, carolo de milho), resíduos resultantes da atividade agropecuária (estrupe de vacas, porcos e aves) e resíduos de indústria transformadora [8].

No caso do glicerol proveniente da indústria de produção de biodiesel, este subproduto é referido na literatura como sendo usado, maioritariamente, em co-DA com substratos com elevados teores de azoto, como chorumes de animais (suínos e aves) e lamas de ETAR [70]. A co-DA de glicerol com FORSU encontra-se ainda pouco explorada [22].

De um modo geral, o glicerol é identificado como um substrato potencial para uma otimização de produção de metano em co-DA. No entanto, os valores encontrados são bastantes distintos, significando que se trata de uma área ainda por aprofundar e explorar. Vários autores identificaram inibições na co-DA com glicerol, quando era aumentada a COA no processo [20].

#### **1.6.1. Co-digestão anaeróbia de chorume de suínos e glicerol**

No âmbito da co-DA de chorume de suínos e glicerol foram identificados os ensaios de Nuchdang e Phalakornkule e Astals et al. [71, 72].

Nuchdang e Phalakornkule [71] realizaram ensaios de co-digestão de GI e chorume de suínos com quatro COA's diferentes de 1,3; 1,7; 2,9; e 5,0 g CQO/L.d. O GI utilizado foi submetido a pré-tratamentos ácidos para remoção de impurezas. O processo de co-DA reportado por estes autores ocorreu em condições médias de pH entre 6,6 e 7,2 e TRH de 18 dias. Estes autores reportaram uma maior produção de biogás em COA de 1,3 g CQO/L.d, com um decréscimo de produção conforme se aumentou a COA. Contudo, a remoção de carência química de oxigénio permaneceu a mesma indicando, segundo os autores, uma inibição da fase de metanogénese, explicada por acumulação de fósforo proveniente do pré-tratamento utilizado. Nenhum dos ensaios apresentou um valor da razão de ácido acético/ácido propiónico indicativo de inibição.

Astals et al. [72] realizaram ensaios de co-digestão de chorume de suínos e glicerol em condições de temperatura mesófila, com uma alimentação semi-continua e TRH de 20 dias. Comparativamente aos ensaios de DA de apenas chorume de suínos, os ensaios de co-digestão ocorreram em aumentos de COA de 220 e 240% expresso em SV. Estes ensaios obtiveram uma produção média de biogás de cerca de quatro vezes superior, e um aumento de produção específica de biogás em função de SV adicionados ( $SV_a$ ), de 56% e

64%, respetivamente. Em ambos os ensaios foram registados um pH entre 7,6 e 8,0, e um consumo elevado de ácido acético e propiónico pelo processo de digestão. Nenhum dos valores obtidos para ácido acético e propiónico se encontrou dentro do indicado como inibidor [53]. Segundo estes autores, a adição de glicerol como composto de alta biodegradabilidade, terá otimizado a razão C/N e contribuído para o aumento de produção de biogás.

### **1.6.2. Co-digestão anaeróbia de lamas de ETAR e glicerol**

No que diz respeito à co-DA de lamas de ETAR e glicerol, foi possível identificar os ensaios de Silvestre et al. [73] e Nartker et al. [74].

Os ensaios de co-DA de Nartker et al. [74] foram realizados em regime mesófilo com um pH de 7,29. Nestes ensaios foram testadas diferentes COA's, desde 0,98 g SV/L.d a 2,88 g SV/L.d correspondentes a 19 e 65% de glicerol no afluente. Foi ainda testado um ensaio com 70% de glicerol no afluente. Neste ensaio o autor registou uma inibição do processo.

Os resultados mais promissores ocorreram na COA de 1,70 g SV/L.d, correspondendo a um aumento de 55% de COA (expressa em SV), segundo o ensaio base de DA de lamas de ETAR. Com este valor de COA, o autor obteve uma produção específica de 766 L CH<sub>4</sub>/kg SV<sub>a</sub>, o que representa um valor 6 vezes superior ao ensaio base.

Silvestre<sup>1</sup> et al. [73] realizou ensaios de co-DA em regime mesófilo e termófilo, em alimentação descontínua, com um pH médio de 6,9 e TRH de 20 dias. Este autor utilizou três amostras de GI com composições distintas, como um pH entre 3,3 a 12,6, CQO de 1070 a 1517 g CQO/kg e C/N entre 78 a 3338. Destas amostras, os autores utilizaram duas delas, sendo a mais utilizada o GI com pH de 12,6, CQO de 1070 g CQO/kg e C/N de 3338. Esta amostra foi utilizada em mistura com Lamas de ETAR, tendo-se testado o aumento da COA entre 14 e 64% (expresso em CQO).

Os autores registaram, no aumento de COA de 64%, o valor médio máximo de produção específica de metano em função de unidade de CQO adicionada (CQO<sub>a</sub>) (390 L CH<sub>4</sub>/kg CQO<sub>a</sub>), correspondendo a um aumento de 50% em relação ao ensaio base. Neste aumento de COA foi também obtido o máximo valor para eficiência de remoção de SV e CQO, com valores de 73 e 58%, respetivamente. Estes valores correspondem a um aumento de 46 e 3,6%, respetivamente, em relação ao ensaio base de DA de Lamas de ETAR.

Quanto à estabilidade do processo, estes autores registraram períodos de instabilidade no processo quando introduzido o GI, nomeadamente uma acumulação de AOVs. Com o aumento de COA até 64%, os autores registraram uma concentração de ácido propiónico de 5,7 g/L, ocorrendo uma acidificação do processo e início de inibição.

No regime mesófilo, em comparação com o regime termófilo, os autores registraram menores valores de produção de biogás, contudo nesta temperatura foi obtido um processo mais estável.

### **1.6.3. Co-digestão anaeróbia de RSU e FORSU com glicerol**

Zahedi et al. [22] e Fountoulakis e Manios [23] realizaram ensaios de co-DA com a adição de GI a substratos base de RSU e FORSU, respetivamente.

Zahedi et al. [22] realizaram ensaios em condições de termofilia, pH de 8,6 a 8,8, e alimentação descontínua. Os ensaios foram realizados com quatro aumentos de COA, expressas em função da CQO, de 5,86, 13,2, 27,8, e 46,5%. Como ensaio base foi realizado um ensaio com apenas RSU sintético.

Estes autores obtiveram o máximo de produção específica de metano no aumento de COA de 13,2%, com valores de 226 L CH<sub>4</sub>/kg SV<sub>a</sub> e 605 L CH<sub>4</sub>/kg CQO solúvel adicionada ao bio-reator, correspondentes a aumentos de produção específica de 48,7 e 31,5%, respetivamente. Neste aumento de COA, os autores registraram uma maior eficiência de remoção de CQOs de 58% (aumento de 3,6%) e de SV de 81% (aumento de 25%), em relação ao ensaio base.

Nas maiores percentagens de aumento da COA (27,8 e 46,5%), foi observado pelos autores uma inibição do processo, resultante de acumulação de AOVs. Nestes ensaios foi registado um valor médio de 6,2 e 12,1 g/L de AOVs totais, destacando-se o ácido acético, butírico e propiónico, e uma razão de ácido acético/ácido propiónico de 0,9 e 1,3.

Fountoulakis e Manios [23] realizaram ensaios em condições de temperatura mesófila, pH de 6,8 a 7,0 e alimentação semi-contínua 8 vezes ao dia, com TRH de 23-25 dias. Com a adição de 1% (v/v) de glicerol numa alimentação de 130 mL/d de FORSU os autores obtiveram em co-DA, uma produção de 1,4 L de CH<sub>4</sub>/d e 367 L CH<sub>4</sub>/kg SV<sub>a</sub>. Os autores registraram um processo estável e um aumento de produção de metano derivado do CQO adicional. Em termos de eficiência de remoção de SV foi obtida uma percentagem de 64,6%.

### **1.7. Objetivo e carácter inovador da dissertação**

O objetivo desta dissertação passou por otimizar a produção de biogás, de uma unidade laboratorial de DA, através da co-DA de hidrolisado de FORSU (hFORSU) proveniente dos tanques de hidrólise biológica de uma unidade industrial, com dois tipos de amostras de glicerol: glicerol puro (GP) e glicerol industrial (GI).

De modo a alcançar este objetivo foram realizados, em laboratório, quatro ensaios:

- (i) DA de hFORSU (ensaio padrão);
- (ii) Co-DA de hFORSU com GP, para um aumento da COA de 20% relativamente ao ensaio padrão;
- (iii) Co-DA de hFORSU com GP, para um aumento da COA de 45% relativamente ao ensaio padrão;
- (iv) Co-DA de hFORSU com GI, para aumento de COA de 20% relativamente ao ensaio padrão.

No final dos ensaios procedeu-se a uma comparação de resultados através dos seguintes parâmetros:

- Avaliação quantitativa do processo de degradação da matéria orgânica entre afluente e efluente;
- Avaliação e monitorização de condições de operação (temperatura, pH e potencial redox) na DA e Co-DA;
- Avaliação da produção cumulativa de biogás e concentração de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>S no biogás.

O carácter inovador desta dissertação recai na co-DA de FORSU com GP e GI. No caso da co-DA com GP, esta encontra-se ainda muito pouco explorada. No caso da co-DA com GI, o carácter inovador relaciona-se com a utilização de FORSU real, isto é proveniente de uma unidade de processamento destes resíduos, uma vez que a totalidade da bibliografia encontrada se centra exclusivamente na utilização de FORSU sintética, isto é preparada em laboratório, não refletindo a variabilidade deste resíduo ao longo do tempo.

Parte da presente dissertação foi objeto de apresentação de um poster científico numa conferência internacional, com a seguinte referência: A. Deodato, E. Surra, N. Lapa, "Effect of Glycerol on the Anaerobic co-Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid

Wastes". Chempor 2018, 13th International Chemical and Biological Engineering Conference, 2-14 October'18, Aveiro, Portugal, 2018.



## 2. Material e métodos

Os ensaios e atividades experimentais realizados no âmbito desta dissertação foram desenvolvidos entre dezembro de 2017 e julho de 2018, nos laboratórios do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa (DCTB). Realizaram-se ensaios de DA com hFORSU, de modo a replicar-se as condições dos reatores de metanogénese da Valorsul, depois foram realizados ensaios de co-DA com uma mistura de hFORSU e GP, e ensaios de co-DA com uma mistura de hFORSU e GI proveniente do processo de produção de biodiesel. Durante cada ensaio procedeu-se à caracterização dos afluentes e efluentes do digestor, para os parâmetros descritos seguidamente, bem como à respetiva quantificação e caracterização do biogás produzido. Diariamente foram registados os parâmetros de temperatura, pH e potencial redox.

### 2.1. Unidade laboratorial

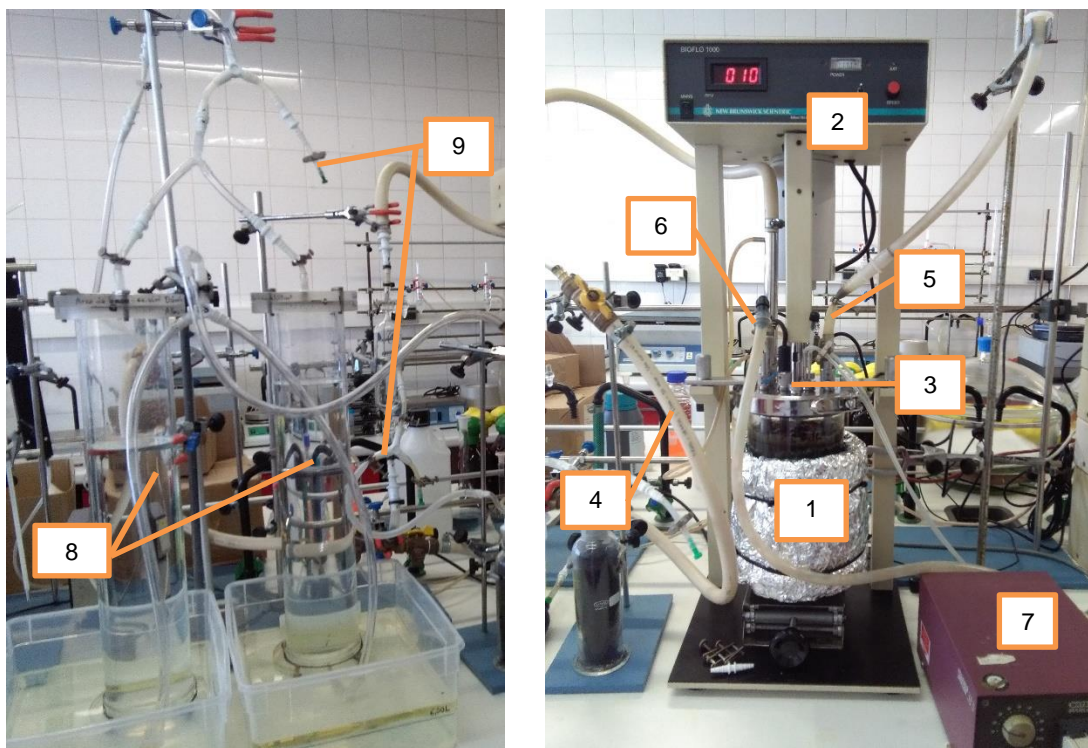


Figura 2.1 – Digestor anaeróbio à escala laboratorial. Legenda: 1– Vaso cilíndrico com cinta de aquecimento; 2 - Agitador; 3 - Eléctrodo de pH e potencial redox; 4 - Tubagem de saída de biogás com sistema de refrigeração incorporado; 5 - Tubagem de entrada de alimentação (afluente); 6 - Tubagem de saída de alimentação (efluente); 7 - Bomba peristáltica; 8 - Coluna de água nº1 e nº2; 9 - Pontos de saída de biogás.

### 2.1.1. Descrição da unidade laboratorial

A unidade laboratorial (figura 2.1) no qual foram realizados os ensaios de DA, é composta pelos seguintes elementos, conforme figura 2.2:

- vaso cilíndrico de volume útil 2.1 L com uma cinta de aquecimento em redor do vaso, ligada a um controlador de temperatura da marca *New Brunswick Scientific*, modelo TC 1000;
- agitador da marca *New Brunswick Scientific*, modelo *BIO FLO 1000*;
- dois elétrodos de pH e potencial redox ligados aos módulos da marca *Hanna Instruments*, modelo *Ph HI8711E* e *Orion* modelo 290 respetivamente;
- tubagem de saída de biogás com sistema de refrigeração;
- tubagem de alimentação;
- tubagem de saída de efluente ligada a uma bomba peristáltica da marca *Watson Marlow*, modelo 313 S;
- duas colunas de acrílico ligadas á tubagem de saída de biogás, coluna 1 com altura de 51,7 cm e diâmetro interno de 9,2 cm (volume de 3,44 L), coluna 2 com altura de 51,7 cm e diâmetro interno de 9 cm (volume de 3,23 L), ambas preenchidas com água desmineralizada de um equipamento da *Millipore*, modelo *Elix 5*, totalizando um volume total de 6,72 L.

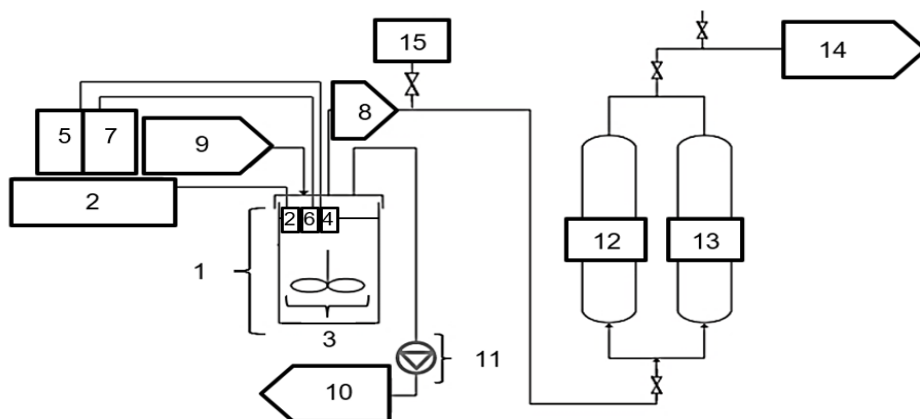


Figura 2.2 - Representação da unidade laboratorial, adaptado de Surra [75]. Legenda: 1– Vaso cilíndrico com cinta de aquecimento; 2- Módulo controlador de temperatura ligada a cinta de aquecimento e sonda de temperatura; 3- Agitador; 4- Elétrodo de pH; 5- Módulo controlador de pH; 6- Elétrodo de potencial redox; 7- Módulo controlador de potencial redox; 8- Tubagem de saída de biogás com sistema de refrigeração incorporado; 9- Tubagem de entrada de alimentação (afluente); 10- Tubagem de saída de alimentação (efluente); 11- Bomba peristáltica; 12- Coluna de água nº1; 13- Coluna de água nº2; 14- Ponto de saída de biogás das colunas; 15- Ponto de ligação a sacos de amostra.

### **2.1.2. Condições de operação**

As condições de operação do digestor anaeróbio com FORSU foram semelhantes às que são utilizadas na ETVO Valorsul, nomeadamente um TRH de 21 dias, temperatura interior do digestor de  $50 \pm 1$  °C (regime termófilo), e uma alimentação com cerca de 5,6% m/v de ST e cerca de 4,5% m/v de SV [30].

Para a operação do digestor foram considerados intervalos ótimos de pH (6,5 - 8,2), potencial de redox (inferior a -350 mV) e agitação (10 rpm). A agitação foi suficiente para não se obter deposição de matéria sólida no interior do digestor, mas sem perturbar a população bacteriana nele existente [53]. No arranque dos ensaios, o digestor foi inoculado com 2 L de lama anaeróbia obtida a partir dos reatores metanogénicos da ETVO-Valorsul, de modo a garantir a presença de uma população metanogénica com elevada dimensão.

Todos os ensaios foram realizados em fluxo semi-contínuo, três vezes por semana, todas as segundas, quartas e sextas-feiras. Com base em ensaios anteriores [30], considerou-se uma alimentação de 254 mL correspondendo a um volume semanal de 762 mL. A alimentação era feita com o auxílio de um funil ligado ao tubo de alimentação de entrada e no tubo de saída era retirado, com o auxílio de uma bomba peristáltica da marca *Watson Marlow*, modelo 313 S, um efluente com volume igual ao volume introduzido durante o processo de alimentação. Durante este processo de alimentação o tubo de alimentação era totalmente preenchido para evitar a entrada de ar no digestor e imediatamente fechado.

## **2.2. Tipos e proveniência das amostras**

Como substrato base foi usado um resíduo designado por hFORSU. Este hFORSU foi recolhido diretamente dos tanques de hidrólise da ETVO-Valorsul, situada no concelho de Lisboa, a partir da hidrólise e acidogénese, por via bacteriana, da FORSU, à temperatura ambiente. A FORSU resulta da recolha de resíduos efetuada nos municípios de Lisboa, Amadora e Oeiras, sendo obtida em diversos locais como residências, restaurantes, refeitórios, mercados abastecedores e centros comerciais. A FORSU é submetida a pré-tratamentos físicos para remoção de contaminantes (materiais não biodegradáveis como plásticos, metais e vidros) [30, 75].

As amostras de hFORSU permitiram simular, à escala laboratorial, o processo de DA utilizado na ETVO-Valorsul, focando-se este trabalho apenas no funcionamento dos

digestores metanogénicos e excluindo-se todos os restantes órgãos da unidade de DA da ETVO-Valorsul, nomeadamente o *pulper* e os tanques de hidrólise [75].

As amostras do hFORSU foram colhidas em garrações de vidro (*Schott*), com capacidade de 2 L, e transportadas em malas térmicas, com sacos térmicos, até ao laboratório. Após a chegada ao laboratório, o hFORSU era crivado através de crivos com uma malha de 2 mm, de modo a diminuir-se o teor de sólidos de elevada dimensão e reduzir-se a concentração de compostos inorgânicos, sem se obter um efeito significativo na redução de compostos oxidáveis por via biológica [76].

Nos ensaios de co-digestão foram utilizados três tipos de substratos: o hFORSU, o GP e o GI (figura 4.3) proveniente de uma indústria de produção de biodiesel. O hFORSU foi obtido do mesmo modo como referido anteriormente; o GP destina-se a uso laboratorial (pureza de 99,96%) (Fisher Scientific); e o GI tem proveniência da produção de biodiesel a partir de uma mistura de óleos usados, maioritariamente óleos alimentares usados. A amostra de GI foi recolhida na empresa Iberol, situada no concelho de Lisboa. O transporte de GI foi feito num garrafão de vidro (*Schott*) de 2L, numa mala térmica com sacos térmicos até ao laboratório.



Figura 2.3 – Amostras utilizadas em digestão e co-digestão anaeróbia: hFORSU, GP e GI respetivamente.

### 2.3. Caracterização dos substratos, afluente e efluente no digestor

A caracterização dos substratos, afluente e efluente no digestor incluem os seguintes parâmetros: teor de Sólidos Totais (ST), SV e Sólidos Fixos (SF), CQO total (CQOt) e CQOs, teor de Azoto kjeldahl (N-kjeldahl), Azoto amoniacal (N-NH<sub>4</sub>) e Azoto

orgânico (N-orgânico), teor de Fósforo total (P-total), quantificação de AOVs, análise elementar e análise mineral.

### 2.3.1. Teor de sólidos totais e voláteis

O teor de sólidos, dividido em ST, SV e SF, é um dos fatores influentes na produção de biogás através da DA [77]. Quanto menor for o teor de SV, maior será a dificuldade de degradação da matéria orgânica provocando um aumento do tempo de retenção, da matéria orgânica no digestor [78, 79].

A determinação do teor de sólidos foi efetuada segundo método 2540 B (*Total Solids Dried at 103-105 °C*) para teor de ST e método 2540 E (*Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C*) para teor de sólidos fixos [80].

Após serem efetuadas as taras dos cadinhos, foram inseridos numa mufla micro-ondas da marca CEM, modelo MAS 7000, os cadinhos com amostra seca para aquecimento a  $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  em 2 horas, com 30 min de rampa. Após aquecimento na mufla, o cadinho foi pesado numa balança analítica (*Denver Instrument Company*, modelo TR-204 com precisão  $\pm 0,1\text{ mg}$ ) até ser obtido um peso com uma variação inferior a 5% (m/m) [80]. Este procedimento permitiu obter o teor de ST através da equação 2.1.

O teor de sólidos fixos foi obtido através da equação 2.2, com procedimento igual ao anterior exceto no programa utilizado na mufla, que consistiu em aquecimento durante 2 horas com rampa de 45 minutos a  $550\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ . Após este aquecimento em mufla, os cadinhos foram novamente pesados numa balança analítica referida anteriormente, até ser obtida uma variação de peso inferior a 5% (m/m) [80].

Com o valor de teor de ST e teor de sólidos fixos obteve-se o teor de SV, através da equação 2.3.

$$ST = \frac{P_1 - P_0}{V_{amostra}} \times 1000 \quad (2.1)$$

Onde:

ST : Sólidos totais (g/L);

$P_0$  : Tara do cadinho a  $105 \pm 2\text{ °C}$  (g);

$P_1$  : Tara do cadinho + amostra seca a  $105 \pm 2\text{ °C}$  (g);

$V_{amostra}$ : Volume da amostra (mL).

$$SF = \frac{P_2 - P_3}{V_{amostra}} \times 1000 \quad (2.2)$$

Onde:

$SF$  : Sólidos Fixos (g/L);

$P_2$  : Tara do cadinho a  $550 \pm 10$  °C (g);

$P_3$  : Tara do cadinho + amostra seca a  $550 \pm 10$  °C (g);

$V_{amostra}$  – Volume da amostra (mL).

$$SV = ST - SF \quad (2.3)$$

Onde:

$SV$  : Sólidos voláteis (g/L).

### 2.3.2. Carência química de oxigênio

A determinação de CQO permite medir a quantidade de agente químico oxidante que não sofre redução pela matéria orgânica presente na amostra, ao adicionar substância oxidante na amostra em condições controladas [40]. A quantidade deste oxidante necessário à oxidação da amostra é expresso por quantidade de oxigênio equivalente [8, 81].

Esta determinação divide-se em dois parâmetros, o CQOt e CQOs sendo este último correspondente apenas à fração líquida da amostra obtida após centrifugação.

O procedimento da determinação de CQOt e CQOs foi realizado através do método 5220 da *American Public Health Association* [81]. Este método consistiu na digestão durante 60 min a 160 °C, num termoreator *Behr* da *Labor-Technick*, modelo *Behrotest TRS* 200, de amostra diluída em água desmineralizada da *Millipore* modelo *Elix 5*, com 5 mL de dicromato de potássio (0,5 N); 15 mL de  $H_2SO_4$  (> 95% v/v) da *Chem-Lab*; e sulfato de mercúrio em pó da marca *Chem-Lab* (>99% m/m).

Após a digestão o oxidante necessário foi medido a partir do excesso de dicromato de potássio titulado com sulfato ferroso amoniacal (0,5 N), na presença de solução indicadora de ferroína (0,025 M), da marca *Panreac* [81]. Os valores de CQOt e CQOs foram obtidos segundo a equação 2.4.

$$CQO = \frac{V_{T-branco} - V_{T-amostra}}{V_{amostra}} \times 8000 \times T \times F_d \quad (2.4)$$

Onde:

$CQO$ : Carência química de oxigênio (mg  $O_2$ /L);

$V_{T-branco}$  : Volume de titulante gasto no branco (mL);

$V_{T-amostra}$  : Volume de titulante gasto com a amostra (mL);

$V_{amostra}$  : Volume da amostra (mL);

$T$  : Título (N);

$F_d$  : Fator de diluição da amostra.

### 2.3.3. Teores de azoto kjeldahl, azoto amoniacal e azoto orgânico

Para a determinação de azoto presente no substrato e durante o processo de DA foram efetuados ensaios com o objetivo de quantificar o N-kjeldahl e N-NH<sub>4</sub> sendo a diferenças dos dois, o teor de N-orgânico presente.

O N-kjeldahl foi quantificado pela norma ISO 5663:1984 [82]. A sua determinação consistiu na digestão de amostra de 1,4 mL com 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (> 95% v/v) da Chem-Lab, e de um catalisador (Zn e Selênio), a 360 °C num termo-reator da *Velp Scientifica*, modelo DK, até estas se tornarem translúcidas.

Após digestão e filtração da amostra com filtros de fibra de vidro, da *Filter-Lab*, (referência MFV2, de 110 mm com porosidade de >1 µm) procedeu-se á adição de fenolftaleína e hidróxido de sódio (NaOH) (6N) de modo a tornar a amostra alcalina. O seguinte passe consistiu na destilação em corrente de vapor da amostra, para uma solução composta por 50 mL de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) (99,87% v/v) da *Chem-Lab* diluído a 2%, e 0,5 mL de solução indicadora de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> onde a solução mudou de cor. O N-kjeldahl é obtido através da titulação da solução com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,02 N), até ter sido obtida nova mudança de cor.

O N-NH<sub>4</sub> foi quantificado pela norma ISO 5664:1984, de modo igual ao anterior, á exceção de neste procedimento, a amostra não ser submetida a digestão com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (> 95% v/v) da *Chem-Lab* [82].

As equações utilizadas para cálculo de ambos os teores são os expressos seguidamente, nas equações 2.5, 2.6 e 2.7.

$$N - kjeldahl = 0,02 \times 14 \times V_T \frac{V_{bal\tilde{a}o}}{V_{DA} \times V_{amostra}} \times 1000 \quad (2.5)$$

Onde:

$N - kjeldahl$  : Azoto kjeldahl (mg N/L);

$V_T$  : Volume de titulante gasto na titulação da solução indicadora de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (mL);

$V_{DA}$  : Volume de digerido ácido utilizado na destilação (mL);

$V_{bal\tilde{a}o}$  : Volume do balão de digerido ácido (mL);

$V_{amostra}$  : Volume de amostra inicial submetida a digestão ácida (mL).

$$N - NH_4 = \frac{V_T}{V_d} \times 280 \quad (2.6)$$

Onde:

$N - NH_4$  : Azoto amoniacal (mg N/L);

$V_T$  : Volume de titulante gasto na titulação da solução indicadora de  $H_3BO_3$  (mL);

$V_d$  : Volume de amostra submetida a destilação (mL).

$$[N - kjeldahl] - [N - NH_4] = N - orgânico \quad (2.7)$$

Onde:

$N - orgânico$  : Azoto orgânico (mg N/L);

$N - kjeldahl$  : Azoto kjeldahl (mg N/L);

$N - NH_4$  : Azoto amoniacal (mg N/L);

#### 2.3.4. Teor de fósforo total

Para determinar o teor de P-total, foi utilizado 1,5 mL da mesma amostra digerida a 360 °C inicialmente na determinação de teores de azoto. Esta amostra foi submetida a filtração com filtro de fibra de vidro, da *Filter-Lab* (referência MFV2, de 110 mm com porosidade de >1 µm) e adição até 100 mL, de água ultrapura de um equipamento da Millipore, modelo Elix 10 [83].

À amostra foi adicionado 3 gotas de fenolftaleína, e NaOH (6N) até mudança de cor para rosa intenso. Foi ainda adicionado 8 mL de uma solução redutora composta por 100 mL de  $H_2SO_4$  (> 95% v/v) da *Chem-Lab*; 30 mL de molibdato de amónio da *Riedel-deHaën*; 1,056 g de ácido ascórbico da *Fisher Chemical*; 10 mL de tartarato de potássio da *Scharlau*; e água ultrapura *Millipore*, modelo *Elix 10*, até 200 mL.

O teor de P-total foi quantificado através de método colorimétrico, norma ISO 6879:2004, no qual a intensidade da cor é proporcional à concentração de fosfato na solução, determinada por espectrofotometria em comprimento de onda de 880 nm. Esta espectrofotometria foi realizada num equipamento da marca *Thermo Scientific*, modelo *Evolution 201*, *UV-Visible Spectrophotometer* [40, 83].

As absorvências foram comparadas com uma curva de calibração, a qual foi construída através uma rampa de calibração obtida por 6 padrões de massa diferentes



compostos por 0, 5, 10, 15, 20 e 25 mL de solução padrão, com a adição de 8 mL de solução redutora e água ultrapura *Millipore*, modelo *Elix 10*, até 100 mL [83].

A solução padrão foi composta por 2 mL de amostra e água ultrapura *Millipore*, modelo *Elix 10*, até 100 mL [83].

O cálculo de teor fósforo total foi determinado através da seguinte equação, equação 2.8.

$$P - total = x \times \frac{V_{bal\tilde{a}o}}{V_a \times V_{amostra}} \quad (2.8)$$

Onde:

$P - total$  : Fósforo total (mg P/L);

$x$  : Massa de fósforo obtida na reta de calibração ( $\mu\text{g P}$ );

$V_{bal\tilde{a}o}$  : Volume do balão com digerido ácido (mL);

$V_{amostra}$  : Volume da amostra submetida a digestão ácida (mL);

$V_a$  : Volume de digerido ácido (mL).

### 2.3.5. Análise elementar

A análise elementar das amostras foi realizada através de requisição ao laboratório de análises do REQUIMTE – Departamento de Química da FCT-UNL, num termo-analisador elementar da marca *CE Instruments*, modelo *Flash EA 1112* (CHNS) [75].

A análise elementar teve como objetivo a quantificação elementar de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre, permitindo obter a razão C/N.

### 2.3.6. Análise de ácidos orgânicos voláteis

A análise de AOVs, tal como a análise elementar, foi obtida através do laboratório de análises do REQUIMTE – Departamento de Química da FCT-UNL. Esta análise foi realizada por cromatografia líquida (HPLC), através de um equipamento *Waters 600* com uma coluna *Biorad Aminex 87P* e um detetor ultravioleta de 210 nm, com um efluente composto por 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a um caudal de 0,6 mL/min a 30 °C.

A identificação e quantificação foi feita por comparação de tempos de retenção entre um padrão e as amostras, diluídas em 10% após serem centrifugadas e filtradas com filtro de nylon 0,45  $\mu\text{m}$ . Este método permitiu obter a presença de ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico e ácido butírico [75].

### 2.3.7. Análise mineral

A análise mineral das amostras foi realizada através de requisição ao laboratório de análises do REQUIMTE – Departamento de Química da FCT-UNL para espectroscopia de emissão atômica por plasma (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer*) das amostras previamente preparadas segundo o protocolo, Method 3051 A, para combustíveis sob o estado de lamas, óleos e sedimentos, como o hFORSU e glicerol [84].

A preparação das amostras consistiu na mistura de 250 a 500 mg de amostra, pesada em balança analítica (*Denver Instrument Company*, modelo TR-204 com precisão  $\pm 0,1$  mg), com 9 mL de  $\text{HNO}_3$  (65% v/v) (*Chem-Lab*) e 3 mL de ácido clorídrico,  $\text{HCl}$  (37% v/v) (*Fisher chemical*) em vasos de digestão de Teflon. Estas amostras foram submetidas depois a aquecimento num micro-ondas da *Milestone*, modelo *Ethos* 1600 num programa de rampa até aos  $175\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5,5 minutos e permanência em  $175\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4,5 minutos.

Após arrefecimento das amostras, as mesmas foram filtradas com filtros de fibra de vidro, da *Filter-Lab* (referência MFV2, de 110 mm com porosidade de  $>1\text{ }\mu\text{m}$ ), para balões com água ultrapura (*Millipore*, modelo *Elix* 10) até 100 mL [85] e adição de 1 mL de  $\text{HNO}_3$  de modo a manter a acidificação da solução [84].

Para o GI o método realizado foi o mesmo do anterior exceto na massa da amostra, a qual foi utilizado 100 mg.

Esta determinação permitiu a quantificação elementar de Al, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, Sn e Zn.

## 2.4. Indicadores de rendimento do processo de digestão e avaliação do biogás produzido

### 2.4.1. Indicadores de rendimento do processo de digestão

A avaliação do processo de DA é medida pela eficiência com que a degradação do substrato orgânico ocorre, entre afluente e efluente, através do cálculo da eficiência de remoção de ST (equação 2.9) e SV (equação 2.10) e remoção de CQOt (equação 2.11) e CQOs (equação 2.12).

$$\text{Eficiência de remoção de ST} = \frac{ST_{\text{afluente}} - ST_{\text{efluente}}}{ST_{\text{efluente}}} \quad (2.9)$$

Onde:

*Eficiência de remoção de ST* : Eficiência de remoção de ST (%);

$ST_{afluente}$  : Sólidos totais no afluente (g ST/L);

$ST_{efluente}$  : Sólidos totais no efluente (g ST/L)

$$Eficiência\ de\ remoção\ de\ SV = \frac{SV_{afluente} - SV_{efluente}}{SV_{efluente}} \quad (2.10)$$

Onde:

*Eficiência de remoção de SV* : Eficiência de remoção de SV (%);

$SV_{afluente}$  : Sólidos voláteis no afluente (g SV/L);

$SV_{efluente}$  : Sólidos voláteis no efluente (g SV/L).

$$Eficiência\ de\ remoção\ de\ CQOt = \frac{CQOt_{afluente} - CQOt_{efluente}}{CQOt_{efluente}} \quad (2.11)$$

Onde:

*Eficiência de remoção de CQOt* : Eficiência de remoção de CQOt (%);

$CQOt_{afluente}$  : CQO total no afluente (g O<sub>2</sub>/L);

$CQOt_{efluente}$  : CQO total no efluente (g O<sub>2</sub>/L).

$$Eficiência\ de\ remoção\ de\ CQOs = \frac{CQOs_{afluente} - CQOs_{efluente}}{CQOs_{efluente}} \quad (2.12)$$

Onde:

*Eficiência de remoção de CQOs* : Eficiência de remoção de CQO solúvel (%);

$CQOs_{afluente}$  : CQO solúvel no afluente (g O<sub>2</sub>/L);

$CQOs_{efluente}$  : CQO solúvel no efluente (g O<sub>2</sub>/L).

#### 2.4.2. Avaliação quantitativa e qualitativa de biogás produzido

De modo a obter-se uma avaliação do funcionamento do digestor anaeróbio quanto à quantidade e qualidade do biogás produzido, foi registado ao longo do ensaio a quantidade de biogás produzido. Esta quantidade de biogás foi obtida com a equação 2.13, através da medição da diferença de alturas do nível de água e topo da coluna. De modo a não ocorrer variação de volume do biogás, devido a alterações de temperatura, o laboratório foi mantido a uma temperatura ambiente, em valor constante de  $25 \pm 1$  °C.

A qualidade de biogás produzido, foi obtido através do registo de leituras efetuadas com o equipamento da *Gas Data*, série GFM 410, para obtenção da percentagem de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO e H<sub>2</sub>. O biogás produzido foi ainda analisado no final de cada ensaio, através de cromatografia gasosa no Laboratório de Análises do REQUIMTE – Departamento de Química da FCT-UNL para teores de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. As amostras de biogás destinadas a caracterização, foram colhidas apenas quando o digestor se encontrava em equilíbrio dinâmico, em sacos *Tedlar* de 10 L.

Através destes dados e dos teores de SV e CQOs, foi possível obter a produção específica de biogás, com a equação 2.14 para produção específica de biogás em função de SV<sub>a</sub> e equação 2.15 para produção específica de biogás em função de CQOs<sub>a</sub>.

A produção específica de metano foi obtida através de cálculo da quantidade de metano produzido, expressa na equação 2.16, utilizando este valor para as equações 2.17 e 2.18, as quais permitem obter a produção específica de metano em função de adição de SV e CQOs, respetivamente.

$$V_{biogás\ produzido} = (\pi r^2 \times h_{nível\ de\ água})_{C1} + (\pi r^2 \times h_{nível\ de\ água})_{C2} \times \frac{1}{1000} \quad (2.13)$$

Onde:

$V_{biogás\ produzido}$  : Volume de biogás produzido (L biogás);

$C1$  : Altura de biogás na coluna 1 (cm);

$C2$  : Altura de biogás na coluna 2 (cm).

$$\eta_{biogás/SV} = \frac{V_{biogás\ produzido}}{COA_{SV} \times V_{afluente}} \times 1000 \quad (2.14)$$

Onde:

$\eta_{biogás/SV}$  : Produção específica de biogás em função dos sólidos voláteis adicionados (L biogás/kg SV<sub>a</sub>.dia);

$V_{biogás\ produzido}$  : Volume de biogás produzido diariamente (L biogás/dia);

$COA_{SV}$  : Carga orgânica aplicada em função dos sólidos voláteis (g SV/L.dia);

$V_{afluente}$  : Volume de substrato utilizado na alimentação diária (L/dia).

$$\eta_{biogás/CQOs} = \frac{V_{biogás\ produzido}}{COA_{CQOs} \times V_{afluente}} \times 1000 \quad (2.15)$$

Onde:

$\eta_{biog\acute{a}s/CQOs}$  : Produção específica de biogás em função da CQOs adicionada (L biogás/kg CQOs<sub>a.dia</sub>);

$V_{biog\acute{a}s\ produzido}$  : Volume de biogás produzido diariamente (L biogás/dia);

$COA_{CQOs}$  : Carga orgânica aplicada em função da CQO solúvel (g O<sub>2</sub>/L.dia);

$V_{afluente}$  : Volume de substrato utilizado na alimentação diária (L/dia).

$$V_{metano\ produzido} = \%CH_4 \times V_{biog\acute{a}s\ produzido} \quad (2.16)$$

Onde:

$V_{metano\ produzido}$  : Volume de metano produzido (L CH<sub>4</sub>/dia);

$\%CH_4$  : Percentagem de metano (%);

$V_{biog\acute{a}s\ produzido}$  : Volume de biogás produzido diariamente (L CH<sub>4</sub>/dia).

$$\eta_{CH_4/SV} = \frac{V_{metano\ produzido}}{COA_{SV} \times V_{afluente}} \times 1000 \quad (2.17)$$

Onde:

$\eta_{CH_4/SV}$  : Produção específica de metano em função dos sólidos voláteis adicionados (L CH<sub>4</sub>/kg SV<sub>a.dia</sub>);

$V_{metano\ produzido}$  : Volume de metano produzido (L CH<sub>4</sub>/dia);

$COA_{SV}$  : Carga orgânica aplicada em função dos sólidos voláteis (g SV/L.dia);

$V_{afluente}$  : Volume de substrato utilizado na alimentação diária (L/dia).

$$\eta_{CH_4/CQOs} = \frac{V_{metano\ produzido}}{COA_{CQOs} \times V_{afluente}} \times 1000 \quad (2.18)$$

Onde:

$\eta_{CH_4/CQOs}$  : Produção específica de metano em função a unidade de CQOs adicionada (L CH<sub>4</sub>/kg CQOs<sub>a.dia</sub>);

$V_{metano\ produzido}$  : Volume de metano produzido diariamente (L CH<sub>4</sub>/dia);

$COA_{CQOs}$  : Carga orgânica aplicada em função a CQO solúvel (g O<sub>2</sub>/L.dia);

$V_{afluente}$  : Volume de substrato utilizado na alimentação diária (L/dia).

### 3. Resultados e discussão

#### 3.1. Caracterização dos substratos utilizados

##### 3.1.1. Hidrolisado de FORSU

A tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos para a caracterização química do hidrolisado de FORSU, quanto a teor de ST, SV e SF; teor de CQOt e CQOs; teor de N-kjeldahl, N-NH<sub>4</sub> e N-orgânico; e teor de P-total.

Tabela 3.1 - Caracterização química do hidrolisado de FORSU ( $\bar{x} \pm \sigma$ , n = 3).

Parâmetro	Valor
ST (% m/v)	5,68 $\pm$ 0,15
SV (% m/v)	4,66 $\pm$ 0,13
SF (% m/v)	1,01 $\pm$ 0,03
CQOt (g O <sub>2</sub> /L)	76,6 $\pm$ 8,51
CQOs (g O <sub>2</sub> /L)	44,0 $\pm$ 2,46
N-kjeldahl (g N/L)	3,04 $\pm$ 0,40
N-NH <sub>4</sub> (g N/L)	1,54 $\pm$ 0,21
N-orgânico (g N/L)	1,50 $\pm$ 0,27
P-total (g P/L)	0,37 $\pm$ 0,08

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio padrão; n: número de replicados

Os valores médios de ST e SV encontram-se em concordância com os valores registados por outros autores como Fountoulakis e Manios [23], com 4,08% ST (m/v), 3,08% SV(m/v) e 1,00% SF (m/v), e Lancinha [30] com 5,6% ST (m/v), 4,5% SV (m/v) e 1,1% SF(m/v). No entanto, Pavi et al. [86] registaram um maior teor de ST e SV com 19,94% ST (m/v) e 19,19% SV (m/v), e um menor teor de SF com 0,75% (m/v).

Quanto ao CQOt e CQOs do substrato, os resultados médios obtidos são semelhantes aos valores médios obtidos por Lancinha [30], de 87,7 g O<sub>2</sub>/L e 32,7 g O<sub>2</sub>/L para CQOt e CQOs, respetivamente, mas estão acima dos valores médios obtidos por Fountoulakis e Manios [23], de 27,6 g O<sub>2</sub>/L e 10,5 g O<sub>2</sub>/L para CQOt e CQOs, respetivamente. Nos teores médios de N-kjeldahl, N-NH<sub>4</sub> e N-orgânico obtidos, observou-se uma semelhança face aos valores médios obtidos por Lancinha [30] de 2,87, 1,50 e 1,37 g N/L para N-kjeldahl, N-NH<sub>4</sub> e N-orgânico respetivamente. O mesmo foi observado no resultado médio obtido de teor de P-Total em relação ao teor de P-total obtido por Lancinha [30], de 0,49 g P/L. Quando comparado com o valor obtido por Fountoulakis e Manios [23],

de 0,06 g P/L, conclui-se o resultado obtido de teor de P-Total encontra-se abaixo do valor obtido pelos autores.

Na tabela 3.2, apresentam-se os resultados obtidos em percentagem de C, N, H e S.

Tabela 3.2 – Análise elementar do hidrolisado de FORSU contendo água ( $\bar{x} \pm \sigma$ , n = 3).

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
C (% m/v)	3,63 $\pm$ 0,07
N (% m/v)	0,35 $\pm$ 0,01
H (% m/v)	9,57 $\pm$ 0,68
S (% m/v)	<0,01
Cinzas (% m/v)	1,01 $\pm$ 0,03
O (% m/v)	85,4

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio padrão; n: número de replicados; O: calculado a partir da expressão: 100 - (C + N + H + Cinzas).

Os resultados obtidos em percentagem de C, N, H e S encontram-se dentro dos valores registados por Lancinha [30], de 3,76% (m/v), 0,40% (m/v), 9,40% (m/v) e <0,01% (m/v), respetivamente. A razão C/N apresenta um valor de 10,4, o qual foi ligeiramente superior ao obtido por Lancinha [30], de 9,5, e inferior ao valor obtido por Zahedi et al. [22], de 13. A razão C/N obtida encontra-se também abaixo do valor mais citado como ótimo, de 25 [87]. Observa-se também uma razão C:N:P de 100:10:1, superior ao obtido por Lancinha [30], de 76:6:1, e também superior à razão ótima de 100:2,5:0,5 identificada por Jain et al. [44]. Quanto à razão C:N:P:S, o valor obtido foi de 363:35:3,65:1, a qual é inferior à razão ótima de 600:15:5:1, citada por Mao et al. [46]. Estes valores evidenciam excesso de N e deficiência de P.

As diferenças entre os resultados obtidos e os reportados em literatura deve-se à diversidade de características que a FORSU pode apresentar, devido a fatores como proveniência e grau de urbanização, e/ou processos que antecedem a recolha da FORSU.

A tabela 3.3 apresenta os valores de teor de AOVs presentes no substrato onde se destaca a maior presença de ácido acético e ácido butírico

Tabela 3.3 - Teor de AOVs do hidrolisado de FORSU ( $\bar{x} \pm \sigma$ , n = 3).

Parâmetro	Valor
Ácido acético (g/L)	3,36 $\pm$ 0,03
Ácido butírico (g/L)	3,78 $\pm$ 0,17
Ácido fórmico (g/L)	<0,01
Ácido propiónico (g/L)	0,98 $\pm$ 0,03

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio padrão; n: número de replicados.

Comparando os valores obtidos com os de Lancinha [30], destaca-se o valor quase nulo de ácido fórmico obtido no substrato base; o valor de ácido acético semelhante, ácido propiónico abaixo de 1,63 g/L obtido por Lancinha [30], e ácido butírico elevado face a 1,79 g/L obtido por Lancinha [30].

A Figura 3.1 apresenta a análise mineral do hFORSU.

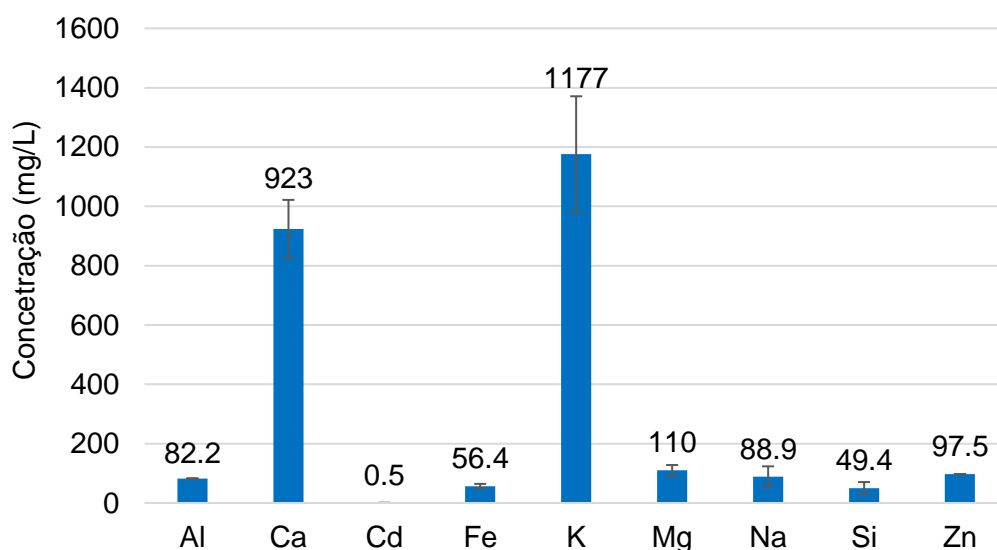


Figura 3.1- Elementos quantificados por análise mineral do hFORSU.

Esta análise indica que o substrato utilizado possuiu um alto teor em K (1177 mg/L) e Ca (923 mg/L), com menor presença de Mg (110 mg/L), Zn (97,5 mg/L), Na (88,9 mg/L), Al (82,2 mg/L), Fe (56,4 mg/L), Si (49,4 mg/L) e Cd (0,5 mg/L). Outros elementos não foram detetados, tais como Cr (Limite de Detecção, L.D., de 1,7  $\mu$ g/L), Cu (L.D = 3,8  $\mu$ g/L), Mo (L.D. = 0,6  $\mu$ g/L), Ni (L.D. = 4,0  $\mu$ g/L), Pb (L.D. = 0,5  $\mu$ g/L) e Se (L.D. = 5,0  $\mu$ g/L). Segundo os



limites de inibição identificados por Bischofsberger et al. [56] indicados anteriormente, estes valores não apresentaram implicações no processo de DA e co-DA. Segundo as gamas de valores indicadas anteriormente de Romero-Güiza et al. [58], os elementos K e Zn encontraram-se dentro da gama de valores com potencial de inibir o processo; outros elementos como Cd, Mg e Na encontraram-se dentro da gama de valores considerados estimulantes da atividade bacteriana. No caso do Ca, este encontrou-se em ambas as gamas de valores, tanto estimulantes como possíveis de causar inibição.

### 3.1.2. Glicerol puro e glicerol industrial

A tabela 3.4 apresenta os resultados obtidos para a caracterização química do GP e 3.5 do GI.

Tabela 3.4 - Caracterização química do GP ( $\bar{x} \pm \sigma$ , n = 3).

Parâmetro	Valor
CQOs (g O <sub>2</sub> /L)	1440 ± 80
pH	5,00 ± 0,01

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio padrão; n: número de replicados

Tabela 3.5 - Caracterização química do GI ( $\bar{x} \pm \sigma$ , n = 3).

Parâmetro	Valor
ST (% m/v)	13,7 ± 2,42
SV (% m/v)	5,96 ± 2,28
SF (% m/v)	7,72 ± 0,19
CQOt (g O <sub>2</sub> /L)	632 ± 118
CQOs (g O <sub>2</sub> /L)	436 ± 173
pH	5,09 ± 0,02

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio padrão; n: número de replicados

Da tabela 3.5 conclui-se que o valor de CQOs do GI encontra-se abaixo dos valores referidos por Zahedi et al. [22] e por Silvestre et al. [73].

Quanto ao teor de ST e SV do GI, os resultados obtidos encontram-se abaixo dos valores médios registados por Nartker et al. [74], de 78,2% ST (m/v) e 74,4% SV (m/v), e do intervalo de valores registado por Nuchdang e Phalakornkule [71], de 37,6-78,2% ST

(m/v). O valor de SF obtido encontra-se acima do registado por Nartker et al. [74], de 3,8% SF (m/v).

O valor de pH encontra-se na gama ácida ao contrário de outros valores encontrados na literatura que se encontraram na gama de pH básico tal como Nuchdang e Phalakornkule [71], o qual registou um pH no GI de 9,0. Silvestre et al. [73] com diferentes amostras de glicerol obteve pHs de 3,3, 5,5 e 12,6, sugerindo uma grande diversidade nas características de GI.

A tabela 3.6 apresenta os resultados da análise elementar do GI. A tabela 3.7 apresenta os mesmos parâmetros analisados para o GP.

Tabela 3.6 – Análise elementar de GI tal como fornecido ( $\bar{x} \pm \sigma, n = 2$ ).

Parâmetro	Valor
C (% m/v)	32,6 $\pm$ 0,12
N (% m/v)	<0,01
H (% m/v)	8,38 $\pm$ 0,14
S (% m/v)	<0,01
Cinzas (% m/v)	7,72 $\pm$ 0,19
O (% m/v)	51,3

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio padrão; n: número de replicados; Elemento O calculado a partir da expressão:  
 $100 - (C + N + H + Cinzas) (\%m/v)$ .

Tabela 3.7 – Análise elementar do hidrolisado de GP tal como fornecido ( $\bar{x} \pm \sigma, n = 2$ ).

Parâmetro	Valor
C (% m/v)	38,7 $\pm$ 0,45
N (% m/v)	<0,01
H (% m/v)	8,76 $\pm$ 0,23
S (% m/v)	<0,01
Cinzas (% m/v)	<0,01
O (% m/v)	52,5

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio padrão; n: número de replicados; Elemento O calculado a partir da expressão:  
 $100 - (C + N + H + Cinzas) (\%m/v)$ .

Com os valores da tabela 3.6 é possível calcular a razão C/N para o GI, a qual tem o valor de 3260. Este valor encontra-se próximo do valor referido por Silvestre et al. [73], de 3338. Para o GP (tabela 3.7), obtém-se uma razão C/N de 3870, superior ao obtido para GI.

A Figura 3.2 representa a análise mineral efetuada ao GI.

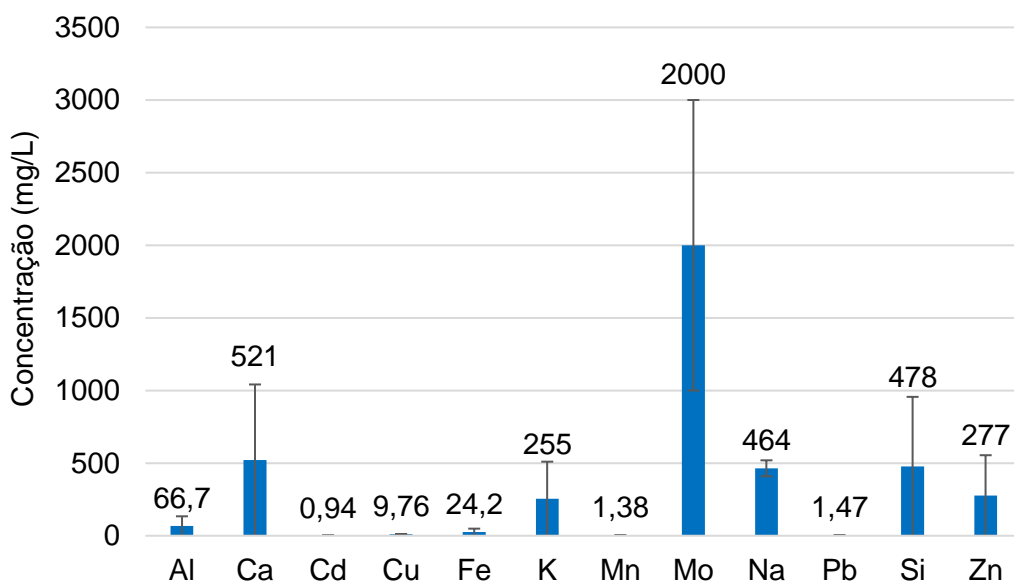


Figura 3.2 – Elementos quantificados por análise mineral ao GI.

Da figura anterior é possível observar um elevado teor em Mo, Ca, Na, Si, Zn, e K. Possui ainda um menor teor de Al, Fe, Pb, Mn e Cd. Os elementos Cr, Ni e Se não foram detetados (L.D. de 1,7, 4,0 e 5,0 µg/L, respetivamente).

No conjunto destes resultados salienta-se o valor de Zn (acima de 150 mg/L), com elevada possibilidade de inibição segundo W. Bischofsberger et al. [56] e Romero-Güiza et al. [58]; o valor de Ca dentro de ambas as gama de valores de potencial inibidor e estimulante da atividade bacteriana, segundo Romero-Güiza et al. [58]; e os valores de Cu, Cd e Pb abaixo dos valores reportados por Bischofsberger et al. [56] como potenciais inibidores.

Quanto ao GP, de acordo com a análise de lote e especificações técnicas [88], este possui teores vestigiais de Ca, Cu, Fe, Mg, K, Na, P, Si, S e Zn, sem relevo tóxico, nem estimulante, do consórcio envolvido na DA, segundo Bischofsberger et al. [56] e Romero-Güiza et al. [58].

### 3.2. Carga orgânica aplicada no digestor

#### 3.2.1. COA em função da adição de CQOs

A figura 3.3 apresenta a COA em função da adição de CQOs, calculada a partir da equação 1.5.

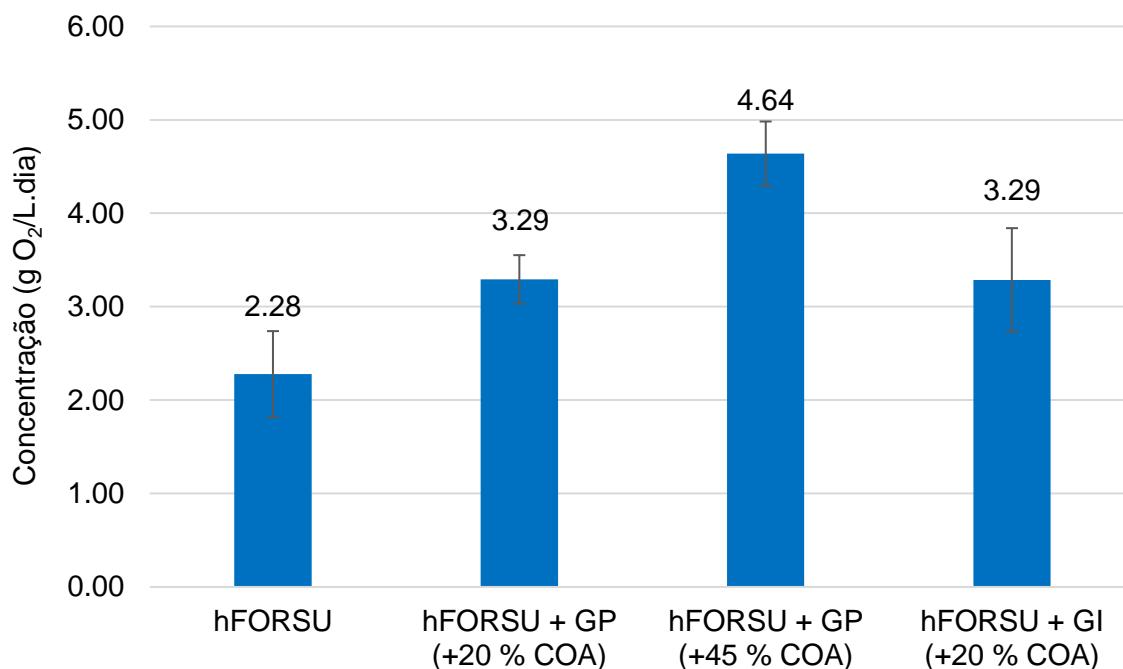


Figura 3.3 – Carga orgânica aplicada em função da adição de CQO solúvel.

O ensaio de hFORSU, representa o ensaio de DA apenas com hidrolisado de FORSU. Os outros três ensaios representam a co-DA com: mistura de hidrolisado de FORSU com GP em aumento de COA de 20% (hFORSU + GP (+20% COA)); mistura de hidrolisado de FORSU com GP em aumento de COA de 45% (hFORSU + GP (+45% COA)); e mistura de hidrolisado de FORSU com GI em aumento de COA de 20% (hFORSU + GI (+20% COA)).

### 3.2.2. COA em função da adição de SV

A figura 3.4 representa a COA em função da adição de SV, calculada através da equação 1.4, para os ensaios de DA e co-DA.

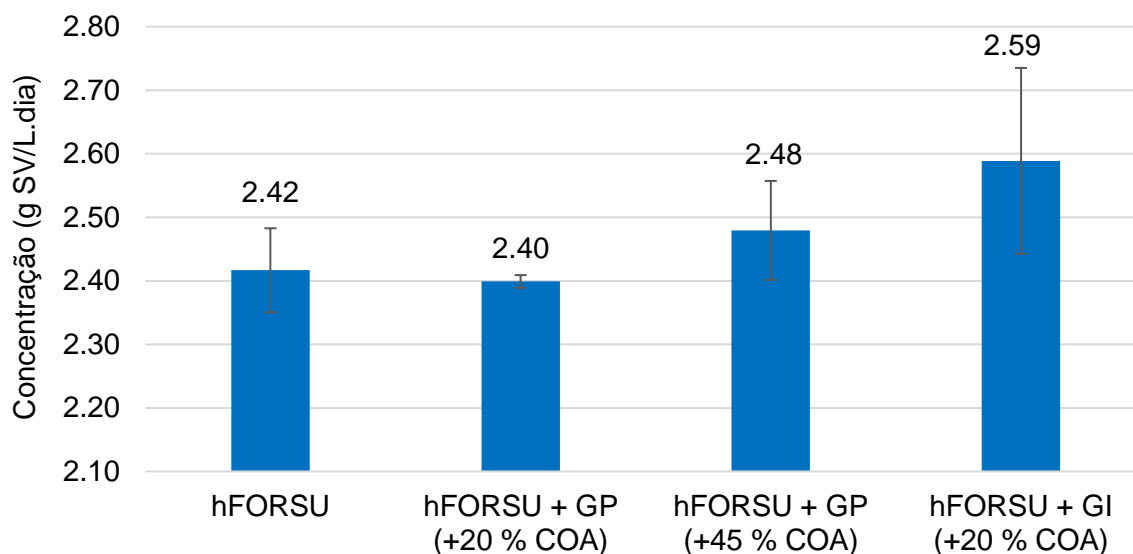


Figura 3.4 - Carga orgânica aplicada em função de adição de sólidos voláteis.

Desta figura é possível observar um ligeiro decréscimo da COA em função de SV na primeira alimentação em co-DA (hFORSU + GP (+20% COA)). Este decréscimo encontra-se em concordância com Silvestre et al. [73], o qual obteve uma diminuição da COA em função de SV, de 1,2 g SV/L.d para 1,1 g SV/L.d, quando aumentada a COA em 14%. No entanto, tal não se verifica no ensaio de hFORSU + GI (+20% COA), no qual a adição de GI provocou um ligeiro aumento de 7,02% da COA em função de SV.

Na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA) obteve-se um ligeiro aumento de 2,48% de COA em função de SV. Este resultado encontra-se em linha com Silvestre et al. [73], o qual obteve um aumento de 8% na COA em função a SV.

Apesar das ligeiras variações, observou-se uma similaridade de valores de COA em função de SV, nos quatro ensaios.

### 3.3. Evolução dos parâmetros de controlo

#### 3.3.1. pH

Na Figura 3.5 observa-se a evolução do parâmetro de pH no processo de DA e co-DA.

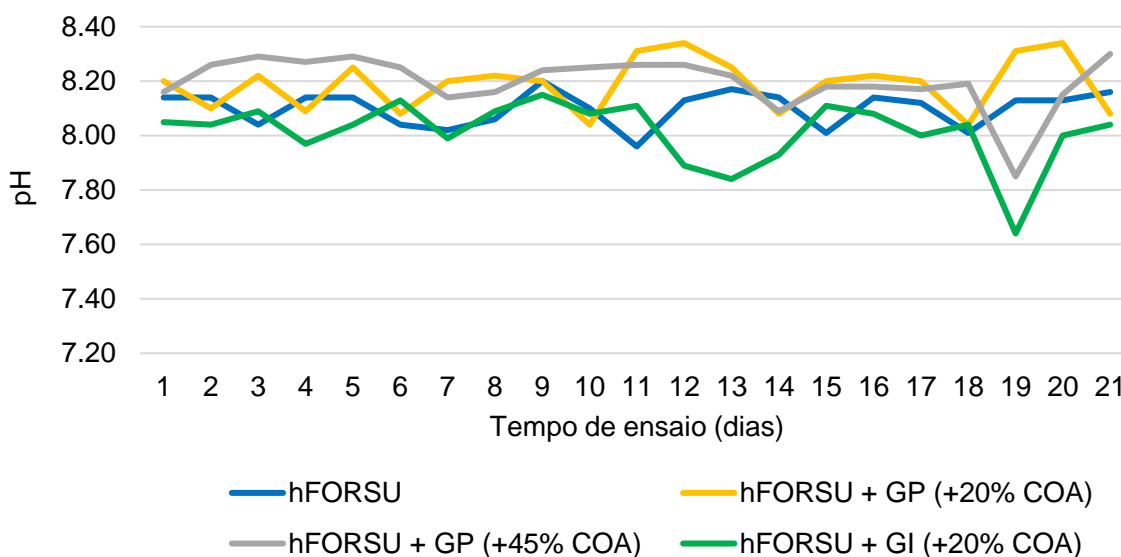


Figura 3.5 – Evolução do parâmetro de pH nos ensaios de DA e co-DA.

Desta figura é possível concluir que o ensaio de hFORSU teve a menor variação dos quatro ensaios, com um valor médio de pH de 8,10 e um desvio-padrão de 0,06. Por sua vez o ensaio com maior desvio-padrão ocorreu na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), com um valor médio de pH de 8,01 e desvio-padrão de 0,12. Nos ensaios de co-DA hFORSU + GP (+20% COA) e hFORSU + GP (+45% COA) observou-se um valor médio de pH de 8,19 e 8,20, respetivamente, ambos com desvio-padrão de 0,10. Todos os ensaios apresentaram um valor de pH dentro da gama ótima de valores, segundo Jain et al. [44], não necessitando de correção de pH. Estes ensaios encontram-se em concordância com outros ensaios de co-DA de Zahedi et al. [22], com uma gama de pH de 8,2 a 8,8, em co-DA de RSU com GI.

### 3.3.2. Temperatura

A Figura 3.6 mostra a evolução da temperatura no processo de DA e co-DA

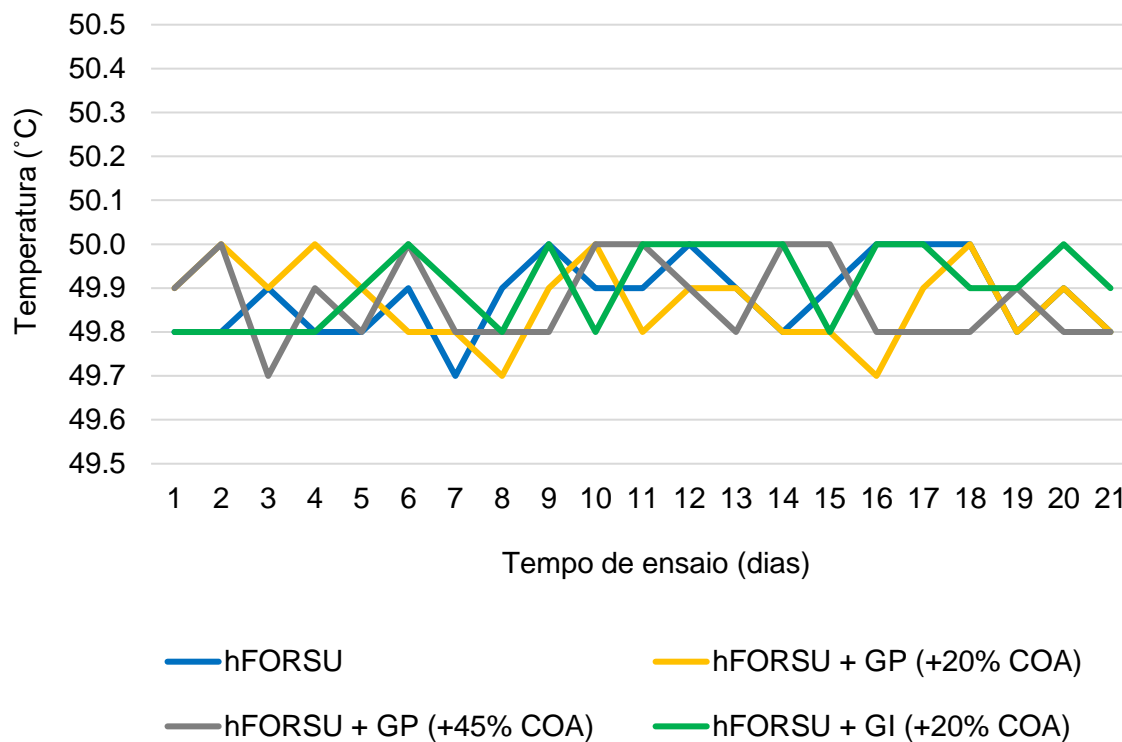


Figura 3.6 - Evolução do parâmetro de temperatura nos ensaios de DA e co-DA.

Da figura conclui-se que ambos os ensaios ocorreram em condições estáveis de temperatura com um valor médio de 49,9 °C, gama termófila. O ensaio de co-DA de hFORSU + GP (+45% COA) apresentou o maior desvio-padrão de temperatura, de 0,10 °C. Os outros ensaios obtiveram ambos um desvio-padrão de 0,09 °C.

### 3.3.3. Potencial redox

Na figura 3.7 é apresentado a evolução dos valores de potencial redox nos ensaios realizados.

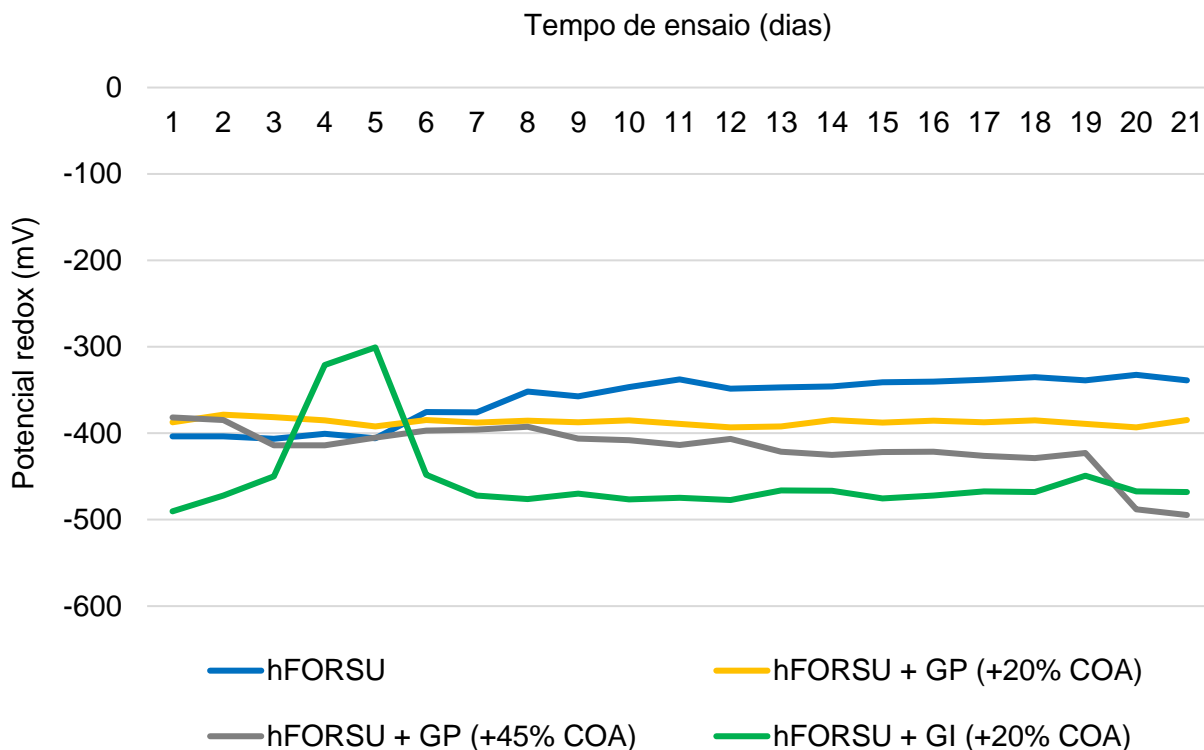


Figura 3.7 – Evolução do parâmetro de potencial redox nos ensaios de DA e co-DA.

Nesta figura é possível o menor valor médio de potencial redox, (-453 mV), na co-DA hFORSU + GI (+20% COA). Neste ensaio também foi observado o maior desvio-padrão (48,6 mV).

No ensaio de DA de hFORSU registou-se o maior valor de potencial redox, com um valor médio e um desvio-padrão de  $-359 \pm 25,5$  mV.

O menor desvio-padrão de potencial redox ocorreu no ensaio de hFORSU + GP (+20% COA), com um valor médio e desvio padrão de  $-387 \pm 3,69$  mV. Estes valores diminuíram para um valor médio e um desvio-padrão de  $-417 \pm 28,0$  mV, ao ter-se aumentado a COA no ensaio de hFORSU + GP (+45% COA).



### 3.4. Caracterização do afluente e efluente nos ensaios de DA e co-DA

#### 3.4.1. Teor de ST e SV

Na Figura 3.8 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão de ST no afluente e efluente do bio-reator, no decurso dos ensaios da DA e co-DA.

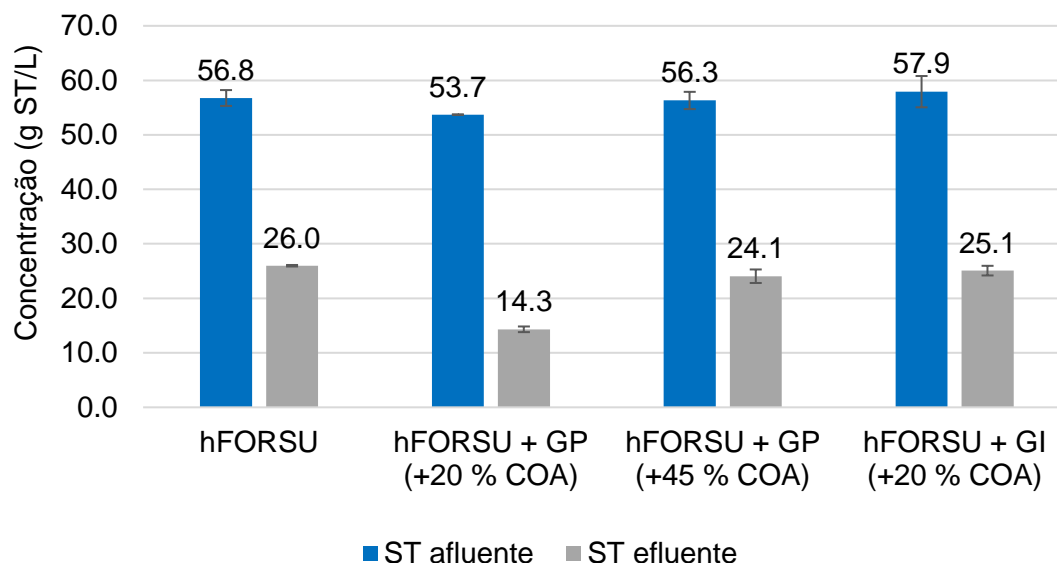


Figura 3.8 – Valor médio e desvio-padrão de teores de ST no afluente e efluente.

A Figura 3.8 mostra que ocorreu um ligeiro decréscimo dos teores médios de ST na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA) e hFORSU + GP (+45% COA), em comparação com a DA de hFORSU, devido à adição de GP sem valor significativo de teor de sólidos. No caso da co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), observou-se um ligeiro aumento do teor médio de ST, em comparação com a DA de hFORSU, devido a adição de GI. Apesar das ligeiras variações, observou-se uma similaridade de valores nos quatro ensaios.

Na Figura 3.9 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão de SV no afluente e efluente do bio-reator, no decurso dos ensaios da DA e co-DA.

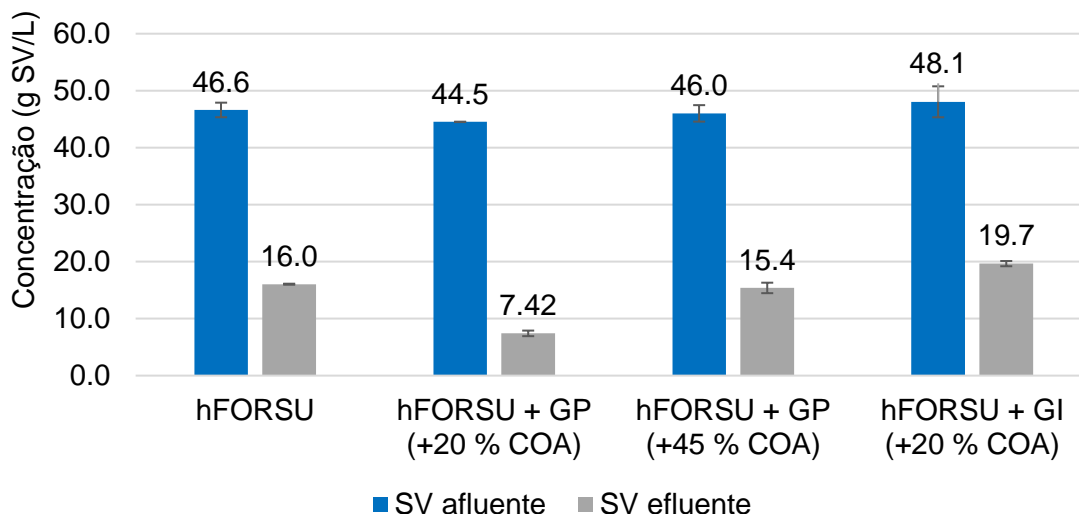


Figura 3.9 – Valor médio e desvio-padrão de SV no afluente e efluente.

Tal como foi registado para os ST, observou-se um ligeiro decréscimo do teor médio de SV na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA) e co-DA de hFORSU + GP (+45% COA) em comparação com a DA de hFORSU. Este ligeiro decréscimo deveu-se a adição de GP.

Na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), observou-se um ligeiro aumento do teor de SV, tal como para o teor de ST, em comparação com a DA de hFORSU, devido a adição de GI. Tal como no teor médio de ST, observou-se uma similaridade de valores nos quatros ensaios.

Na Figura 3.10 pode-se observar a eficiência de remoção de ST e SV nos quatro ensaios de DA.

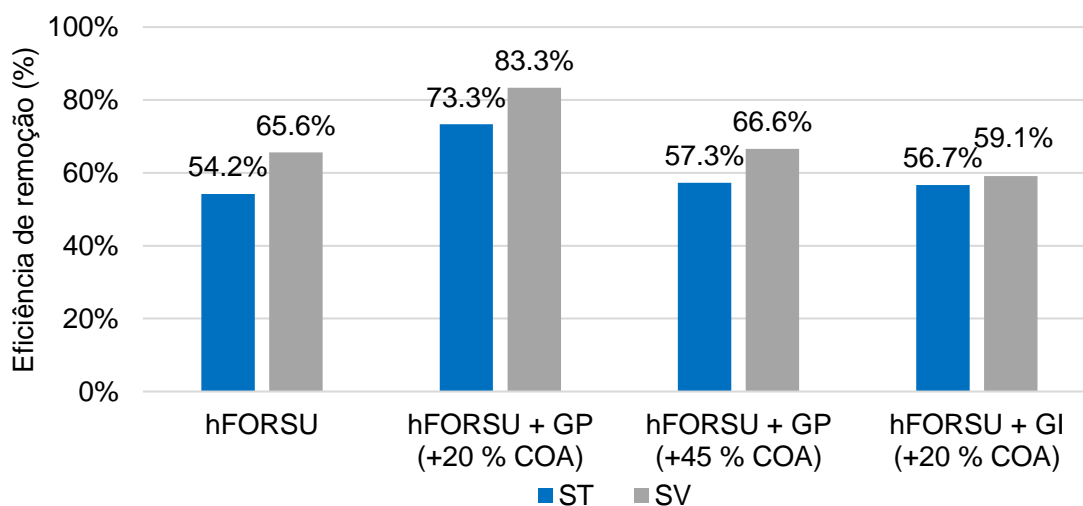


Figura 3.10 – Eficiência de remoção de ST e SV no processo de DA e co-DA.

Dos quatro ensaios de DA, a co-DA de hFORSU + GP (+20% COA) foi o mais eficiente, com valores de 73,3% e 83,3% de remoção de ST e SV, respetivamente. O valor de 83,3% de eficiência de remoção de SV é superior ao valor indicado por Silvestre et al. [73], com glicerol (73% remoção SV), e semelhante ao valor indicado por Zahedi et al. [22] (81% remoção de SV).

No conjunto de ensaios da co-DA com GP observa-se um decréscimo da eficiência de remoção com o aumento da COA, algo que se encontra em linha com o registado por Silvestre et al. [73] e Zahedi et al. [22]. Estes autores registaram uma deterioração do processo de degradação da matéria orgânica a partir do aumento de COA através da adição de glicerol.

Quando se compara o ensaio de DA de hFORSU com co-DA de hFORSU + GI (+20% COA) observa-se um decréscimo de 65,6% para 59,1% na eficiência de remoção de SV, o que indica uma eventual desestabilização do processo de degradação da matéria orgânica com a introdução de GI.

### 3.4.2. Teor de CQO total e CQO solúvel

Na Figura 3.11 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão de CQOt no afluente e efluente do bio-reator, no decurso dos ensaios da DA e co-DA.

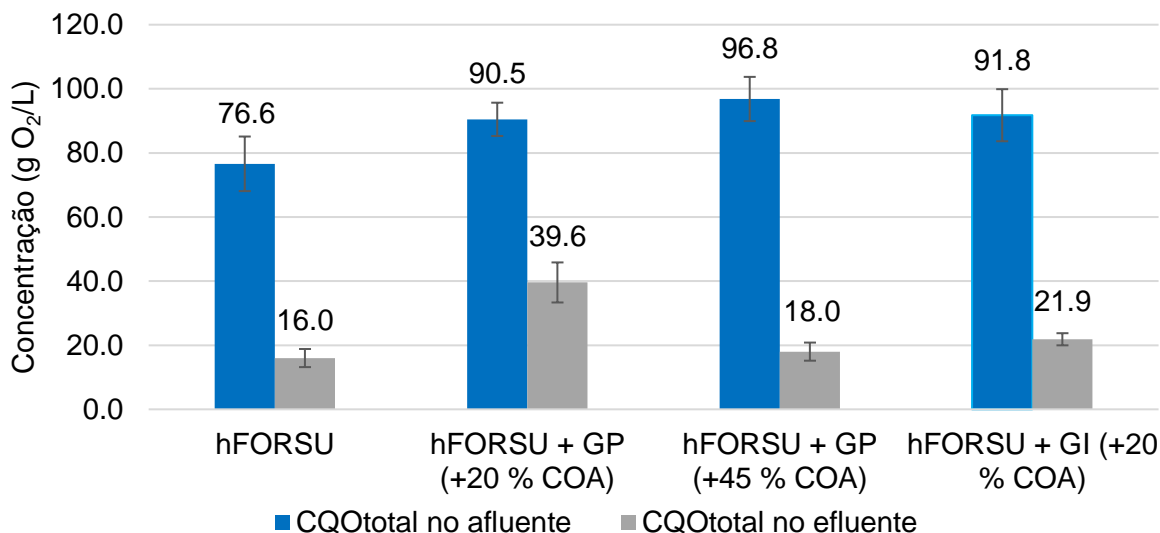


Figura 3.11 – Valor médio e desvio-padrão de CQOt no afluente e efluente.

Desta figura é possível observar o maior valor médio de CQOt, o qual ocorreu no afluente da co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), com 96,8 g O<sub>2</sub>/L. Este valor significou um aumento de 26,4% de CQOt face ao valor médio obtido para a DA de hFORSU. No afluente de co-DA de hFORSU + GP (+20% COA) e co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), foi registado um aumento de CQOt em 18,1% e 19,8%, respetivamente, em comparação com a DA de hFORSU.

No efluente dos ensaios de co-DA foi registado um aumento de CQOt, em relação ao ensaio de DA de hFORSU.

Na Figura 3.12 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão de CQOs no afluente e efluente do bio-reator, no decurso dos ensaios da DA e co-DA.

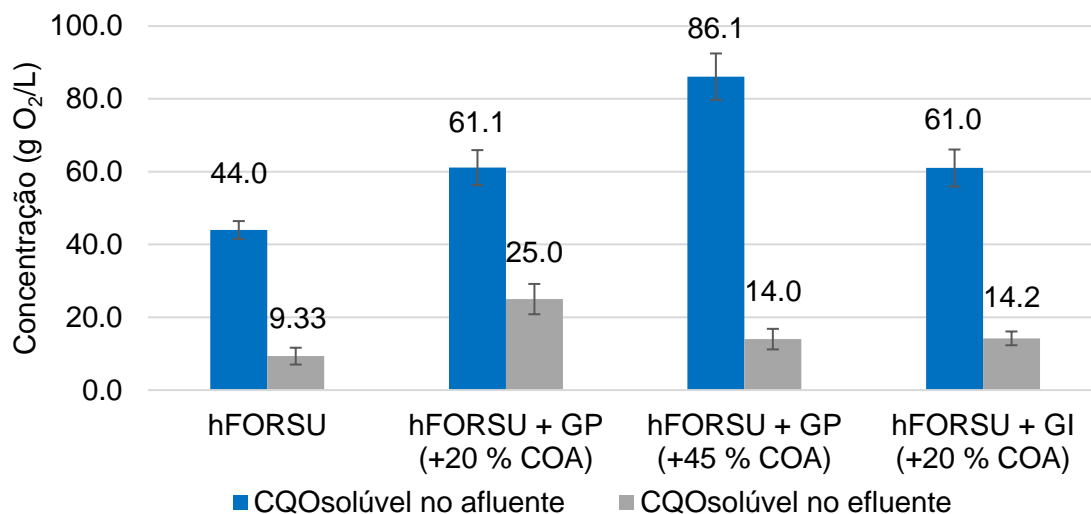


Figura 3.12 – Valor médio e desvio-padrão de CQOs no afluente e efluente.

O maior valor médio de CQOs no afluente é observado na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), com o valor de 86,1 g O<sub>2</sub>/L, correspondente a um aumento de 95,7% de CQOs face ao valor médio obtido para a DA de hFORSU.

Na CQOs do afluente da co-DA de hFORSU + GP (+20% COA) e co-DA de hFORSU + GI (+20% COA) obteve-se um aumento do valor médio de CQOs em 38,9% e 38,3%, respetivamente, em comparação com a DA de hFORSU

Na figura 3.13 é possível observar a eficiência de remoção de CQOt e CQOs nos ensaios de DA e co-DA.

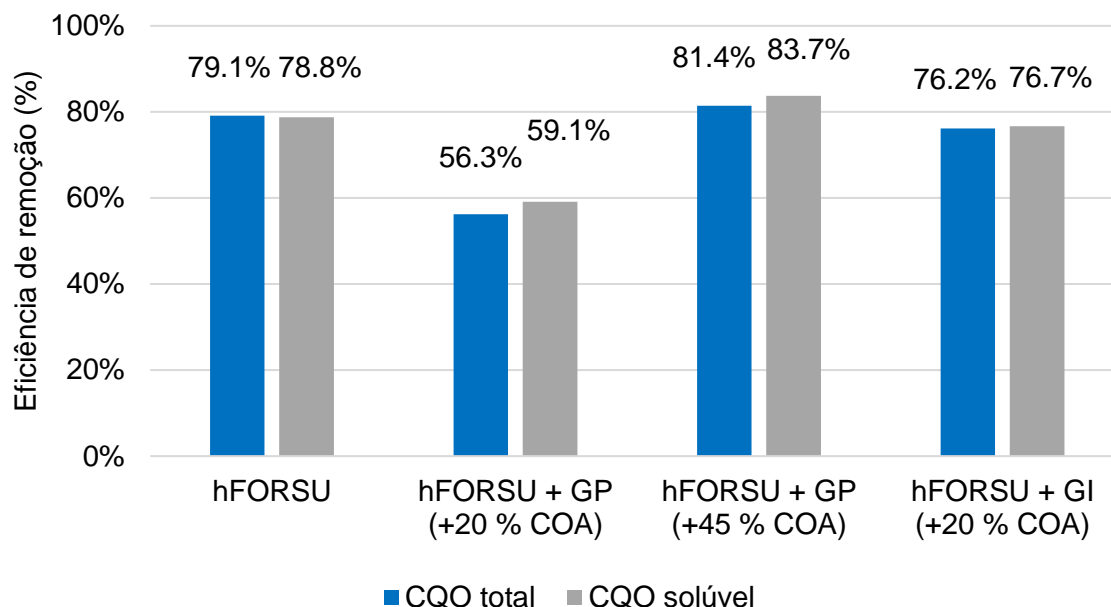


Figura 3.13 – Eficiência de remoção de CQOt e CQOs no processo de DA e co-DA.

Foi observada uma similaridade de valores quando comparada a co-DA de hFORSU + GP (+45% COA) e co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), com o ensaio de DA de hFORSU. Estes valores de eficiência de remoção de CQOs são superiores ao registado por outros autores como Silvestre et al. [73] e Zahedi et al. [22]. Estes autores obtiveram o maior aumento de eficiência de remoção em aumentos de COA distintos. Zahedi et al. [22] obteve 58% de eficiência de remoção em aumento de COA de 13,2%. Silvestre et al. [73] obteve 58% de eficiência de remoção em aumento de COA de 64%.

Quanto à co-DA de hFORSU + GP (+20% COA) obteve-se um decréscimo da eficiência de remoção de CQOt e CQOs, face à DA de hFORSU. Este decréscimo corresponde ao valor mais elevado de CQOs no efluente. Este comportamento da eficiência de remoção está de acordo com o registado por Zahedi et al. [22] e Silvestre et al. [73], os quais obtiveram um decréscimo inicial quando adicionado glicerol e aumentada a COA.

### 3.4.3. Teor de azoto kjeldahl, amoniacal e orgânico

Na figura 3.14 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão de de  $\text{N-NH}_4$  no afluente e efluente do bio-reator, no decurso dos ensaios da DA e co-DA, face ao valor de N-kjeldahl.

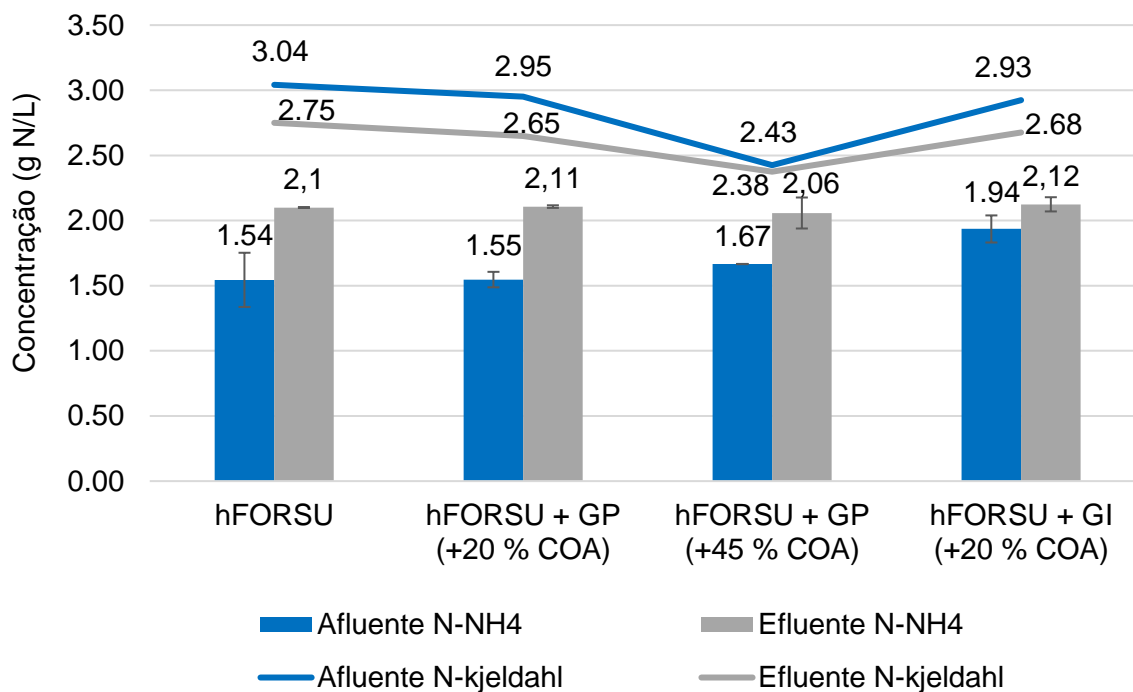


Figura 3.14 – Concentração de  $\text{N-NH}_4$  no afluente e efluente em comparação com o valor de N-kjeldahl, nos ensaios de DA e co-DA.

Observou-se no afluente, o maior valor médio de  $\text{N-NH}_4$  na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), inferior à gama de valores de 3-5 g N/L, onde poderia haver problemas de inibição segundo Drosig [53]. Com a introdução de GP e GI nos ensaios de co-DA observou-se um aumento de  $\text{N-NH}_4$  face ao valor de N-kjeldahl no afluente da DA de hFORSU.

No efluente o maior valor médio de  $\text{N-NH}_4$  face ao valor de N-kjeldahl, foi observado na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA). Este valor encontrou-se inferior à gama de valores de 3-5 g N/L onde poderia haver problemas de inibição segundo Drosig [53].

Na figura 3.15 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão de de N-orgânico no afluente e efluente do bio-reator, no decurso dos ensaios da DA e co-DA, face ao valor de N-kjeldahl.

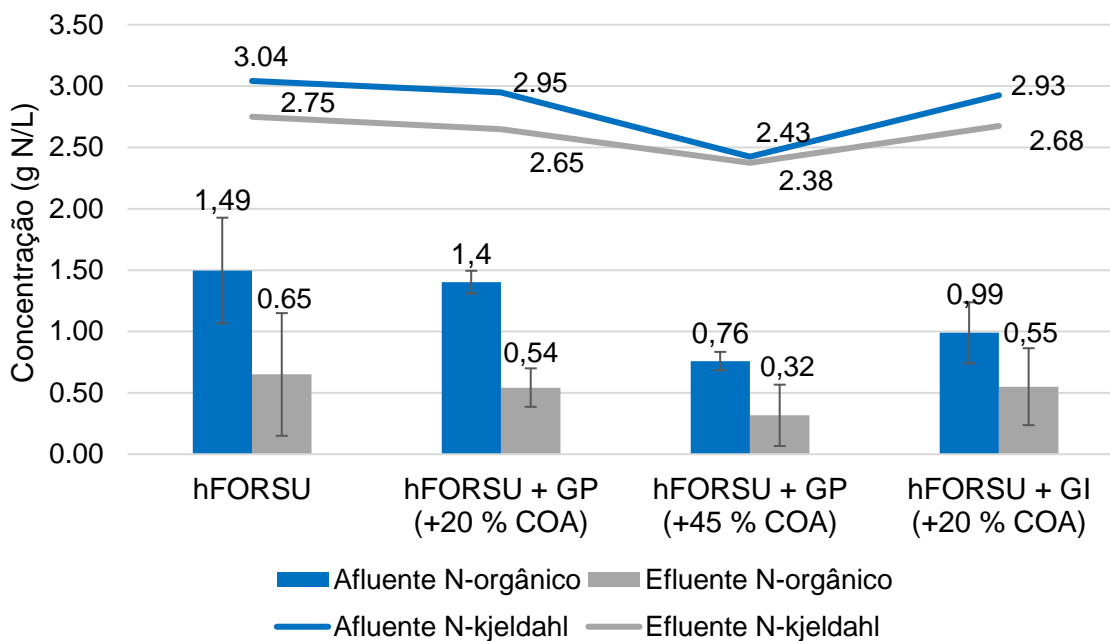


Figura 3.15 – Concentração de N-orgânico no afluente e efluente em comparação com o valor de N-kjeldahl.

Observou-se no afluente, com a introdução de GP e GI, um decréscimo do valor de N-orgânico face ao N-kjeldahl, em relação ao ensaio de DA de hFORSU. O maior valor médio de N-orgânico no afluente, foi obtido na DA de hFORSU enquanto o menor valor médio foi obtido na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA).

Quanto ao maior valor médio de N-orgânico no efluente, este foi obtido na DA de hFORSU enquanto o menor valor médio foi obtido na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), tal como observado no afluente. Através do N-orgânico no afluente e efluente obtém-se o valor de redução de N-orgânico. Este aumentou de 56,4% no ensaio de DA de hFORSU, para 61,4% no ensaio de co-DA de hFORSU + GP (+20% COA). Na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), obteve-se uma redução de 57,9%, semelhante ao obtido na DA de hFORSU. Na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), registou-se o menor valor de redução de N-orgânico, de 44,4% em relação aos quatro ensaios.

O maior valor médio de N-kjeldahl foi obtido no afluente de DA de hFORSU. Nos ensaios de co-DA, regista-se um decréscimo do valor médio de N-kjeldahl face ao valor obtido na DA de hFORSU.

Quanto à eficiência de remoção de N-kjeldahl observou-se valores reduzidos na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), de 2,06%, o que indica uma acumulação de N no processo e sinais de uma possível inibição. Na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA), obteve-se o maior valor de eficiência de remoção de N-kjeldahl, de 10,2%. Na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), obteve-se um valor semelhante de eficiência de remoção de N-kjeldahl, de 8,55%, inferior ao valor obtido na DA de hFORSU, de 9,59%.

#### 3.4.4. Teor de P-total

Na Figura 3.16 apresentam-se os teores médios, desvio-padrão e eficiência de remoção de P-total, do bio-reator, no decurso dos ensaios da DA e co-DA.

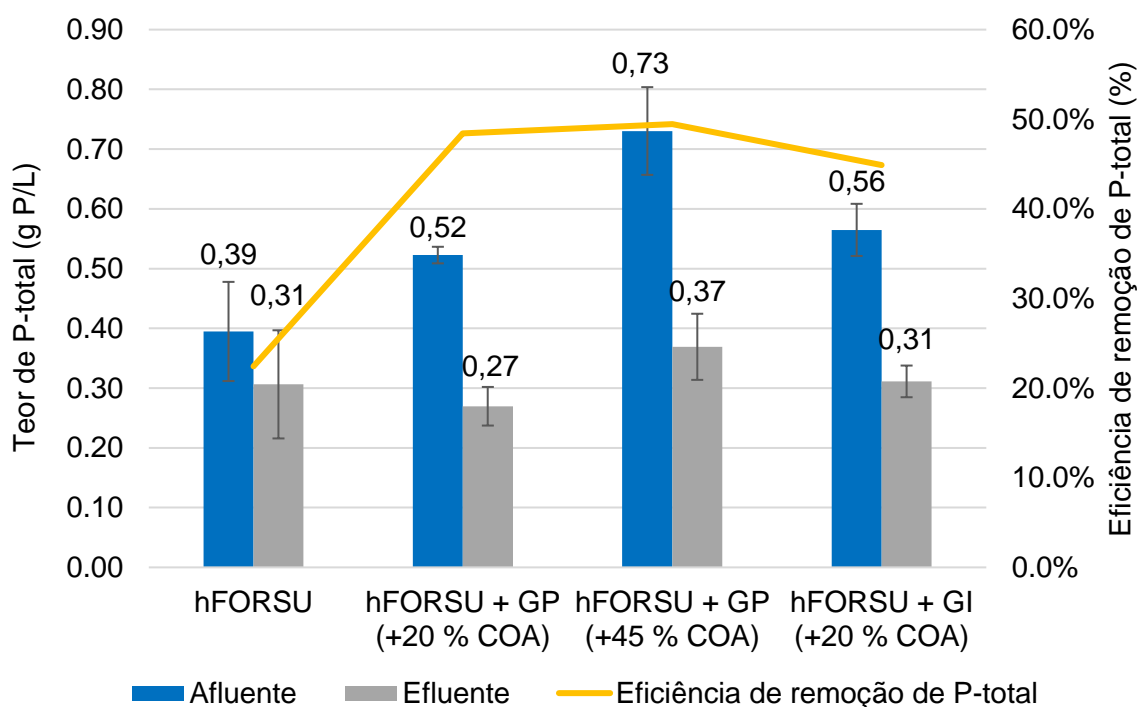


Figura 3.16 – Teor de fósforo total e eficiência de remoção de fósforo total.

Desta figura, é possível observar um aumento do valor médio de concentração de P-total, no afluente dos três ensaios de co-DA. Este aumento de concentração correspondeu a um aumento da eficiência de remoção de fósforo nos ensaios, em relação à DA de hFORSU. Na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), observou-se o maior valor médio de eficiência de remoção de P-total e maior concentração de P-total no efluente, em relação ao obtido na DA de hFORSU.



### 3.4.5. Composição elementar

Na tabela 3.8 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão obtidos na análise elementar dos afluentes utilizados nos ensaios da DA e co-DA.

Tabela 3.8 – Análise elementar do afluente na DA e co-DA tal e qual (com água) ( $\bar{x} \pm \sigma$ , n = 2).

Parâmetro	hFORSU	hFORSU + GP (+20% COA)	hFORSU + GP (+45% COA)	hFORSU + GI (+20% COA)
C (% m/v)	3,63 $\pm$ 0,07	3,46 $\pm$ 0,17	3,93 $\pm$ 0,04	2,76 $\pm$ 0,12
N (% m/v)	0,35 $\pm$ 0,01	0,33 $\pm$ 0,01	0,35 $\pm$ 0,01	0,23 $\pm$ 0,01
H (% m/v)	9,57 $\pm$ 0,68	10,0 $\pm$ 0,40	10,3 $\pm$ 0,17	5,33 $\pm$ 0,14
S (% m/v)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cinzas (% m/v)	1,01 $\pm$ 0,03	0,92 $\pm$ 0,05	1,03 $\pm$ 0,08	0,99 $\pm$ 0,01
O (% m/v)	85,4	85,3	84,4	90,7

$\bar{x}$ : média;  $\sigma$ : desvio padrão; n: número de replicados. Elemento O calculado a partir da expressão:  
 $100 - (C + N + H + Cinzas) (\%m/v)$ .

Nesta, é possível observar um decréscimo de valor médio de C (% m/v) e N (% m/v) no afluente da co-DA hFORSU + GP (+20% COA) e co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), em relação ao hFORSU. No afluente da co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), em comparação com a DA de hFORSU, foi registado um aumento de C (% m/v), sem alteração no valor de N (% m/v).

Na figura 3.17 apresentam-se os valores obtidos para a razão C/N dos afluentes utilizados nos ensaios de DA e co-DA.

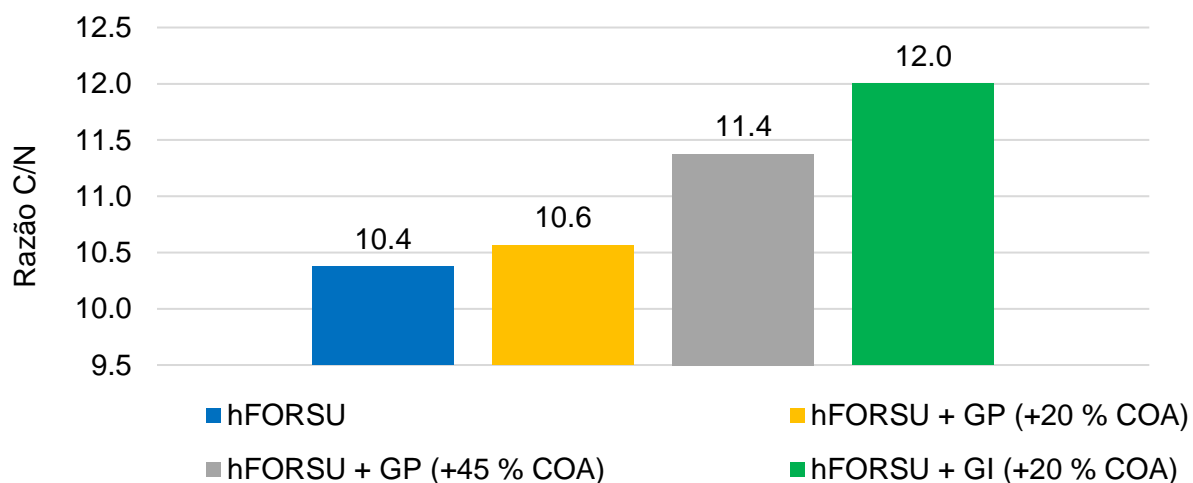


Figura 3.17 – Razão C/N do afluente na DA e co-DA.

Desta figura conclui-se que o maior valor é obtido no afluente da co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), com um valor de C/N de 12,0 correspondente a um aumento de 15% em relação ao hFORSU. Contudo, esta razão C/N encontrou-se abaixo dos valores da gama ótima de 25, segundo Khan et al. [87].

### 3.4.6. Teor de AOVs

Na figura 3.18 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão de AOVs nos afluentes do bio-reator, no decurso dos ensaios da DA e co-DA.

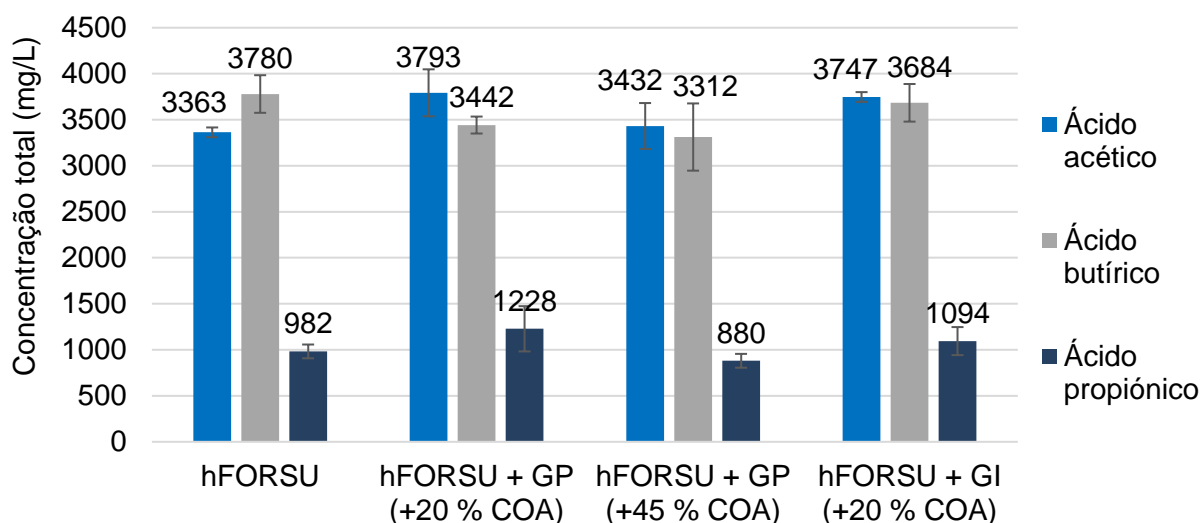


Figura 3.18 – Teor de AOVs no afluente da DA e co-DA.

Desta figura é possível observar-se afluentes caracterizados por elevado teor de ácido acético, ácido butírico e ácido propiónico tanto na DA como na co-DA. Para o ácido fórmico foi observado um valor não quantificável.

O ácido acético foi o que apresentou as maiores concentrações nos ensaios de co-DA, em relação à DA de hFORSU.

Quanto ao ácido propiónico registou-se um aumento deste valor na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA) e na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA) em relação ao valor obtido para a DA de hFORSU. Na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), a concentração de ácido propiónico diminuiu.

No caso do ácido butírico foi registada uma diminuição deste, nos ensaios de co-DA em relação ao ensaio de DA de hFORSU.

Na figura 3.19 apresentam-se os teores médios e os desvios-padrão de AOVs nos efluentes do bio-reator, no decurso dos ensaios da DA e co-DA.

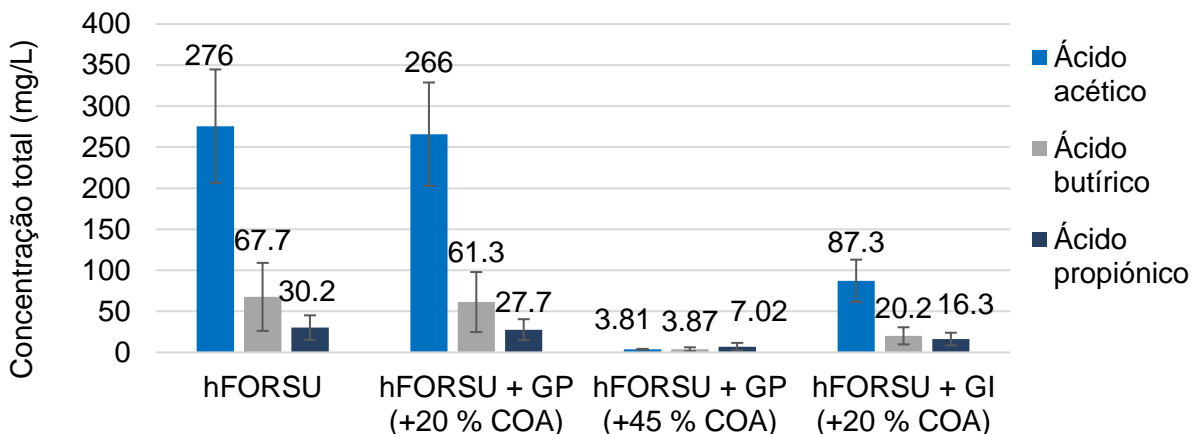


Figura 3.19 - Teor de AOVs no efluente da DA e co-DA.

Nesta figura observa-se uma semelhança entre os dois primeiros ensaios, de DA de hFORSU e co-DA com hFORSU + GP (+20% COA), ambos com os maiores valores de ácido acético, ácido butírico e ácido propiónico. Nenhum destes valores de AOVs analisados no efluente ultrapassou os limites de inibição segundo Drosch [53]. Quanto à razão de ácido acético/ácido propiónico obtido nestes dois ensaios, este indicou um processo bastante estável segundo Drosch [53], com valores de 9,12 e 9,61, respetivamente. Esta razão aumentou na co-DA com hFORSU + GP (+20% COA), em concordância com Zahedi et al. [22]. Este autor obteve um aumento da razão de 5,5 para 6, com a introdução de glicerol em aumento de COA inferior.

Na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), apesar de nenhum dos valores de AOVs ultrapassar os limites de inibição, observa-se uma razão ácido acético/ácido propiónico <1, de 0,54, o que indica uma instabilidade do processo segundo Drosch [53]. Esta diminuição da razão de ácido acético/ácido propiónico com o aumento de COA encontra-se em concordância com Zahedi et al. [22], o qual obteve uma diminuição da razão de 6 para 0,9 quando aumentada a COA em 27,8%. Na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), observa-se uma diminuição de concentração de AOVs em relação à DA de hFORSU e à co-DA de hFORSU + GP (+20% COA). Também a razão de ácido acético/ácido propiónico diminuiu para 5,37, o que indica um processo menos estável. Em todos os ensaios, o somatório de AOVs no efluente encontrou-se sempre menor ao limite de inibição de concentração total de AOVs, de 1000 mg/L, segundo Drosch [53].

### 3.4.7. Análise mineral

A tabela 3.9 apresenta o valor médio e desvio padrão da análise mineral efetuada aos afluentes e efluentes da DA e co-DA.

Tabela 3.9 – Análise mineral do afluente e efluente da DA e co-DA.

	L.D. (µg/L)	hFORSU		hFORSU + GP (+20% COA)		hFORSU + GP (+45% COA)		hFORSU + GI (+20% COA)	
		Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)
Al	5,0	82,2 ± 58,1	44,8 ± 31,7	46,6 ± 9,27	73,2 ± 1,67	20,0 ± 11,6	<L.D.	23,9 ± 1,16	16,1 ± 6,98
Ca	0,6	923 ± 98,4	585 ± 97,8	1023 ± 72,6	380 ± 98,7	909 ± 116	439 ± 5,17	275 ± 13,2	254 ± 180
Cd	0,4	0,5 ± 0,36	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,5 ± 0,05	0,5 ± 0,01
Cr	1,7	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Cu	3,8	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,4 ± 0,02	1,1 ± 0,52
Fe	0,8	56,4 ± 7,91	45,5 ± 5,73	72,5 ± 3,71	24,6 ± 3,54	51,2 ± 3,52	41,5 ± 1,26	16,7 ± 6,98	16,4 ± 7,32
K	200	1177 ± 194	1351 ± 180	137 ± 57,3	1488 ± 68,1	1236 ± 157	1044 ± 25,9	409 ± 66,1	465 ± 328
Mg	0,4	110 ± 17,9	77,7 ± 16,5	137 ± 9,87	82,5 ± 35,0	126 ± 21,6	61,2 ± 4,75	52,3 ± 3,72	48,2 ± 34,1
Mo	0,6	<L.D.	<L.D.	1000 ± 318	500 ± 206	<L.D.	<L.D.	831 ± 349	87,2 ± 35,8
Na	0,2	88,9 ± 34,7	108 ± 40,1	112 ± 21,3	158 ± 35,4	95,4 ± 27,1	42,9 ± 15,5	57,9 ± 2,38	72,4 ± 51,2
Ni	4,0	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Pb	0,5	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Se	5,0	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Si	5,0	49,4 ± 21,1	49,3 ± 2,56	50,3 ± 4,55	48,1 ± 25,4	<L.D.	19,2 ± 0,85	<L.D.	<L.D.
Zn	0,4	97,5 ± 68,9	127 ± 89,7	108 ± 23,3	190 ± 41,5	69,1 ± 42,0	<L.D.	70,2 ± 5,21	48,2 ± 19,6

< L.D.: Inferior ao Limite de Detecção (L.D.).

### 3.5. Caracterização do afluente e efluente nos ensaios de DA e co-DA

#### 3.5.1. Estabilidade de produção diária de biogás

A Figura 3.20 apresenta a variação da produção de biogás no decurso dos ensaios de DA e co-DA.

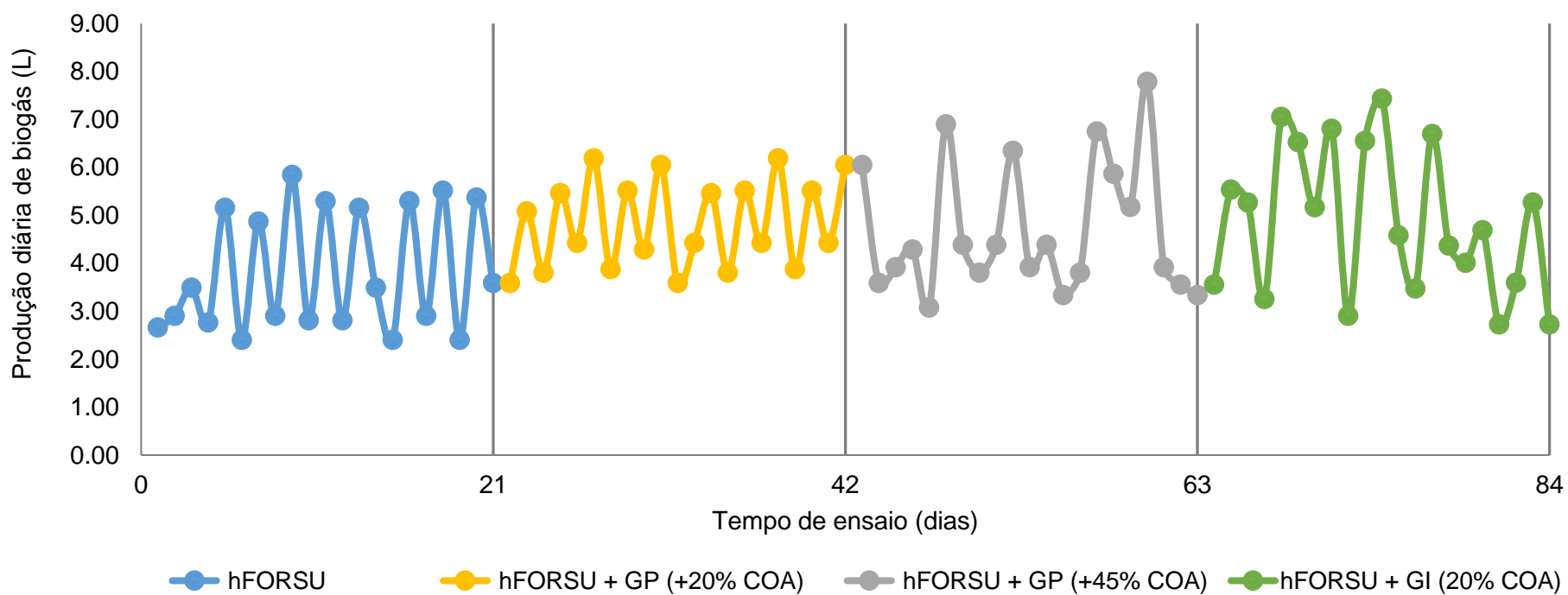


Figura 3.20 – Estabilidade de produção diária de biogás.

Desta figura é possível concluir que na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA) obteve-se uma maior estabilidade na produção diária de biogás, com uma variação de 2,6 L entre o menor e o maior valor de biogás produzido. Este valor foi superior à variação obtida de 3,44 L na DA de hFORSU o que significou uma otimização da estabilidade de produção diária de biogás com a introdução de GP na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA).

Com a adição de mais glicerol na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA) obteve-se um aumento da produção diária de biogás em relação à DA de hFORSU. No entanto, obteve-se uma maior variação entre o menor e o maior valor de biogás produzido, de 4,7 L, observando-se uma instabilidade do processo.

Na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA) observou-se uma variação de 4,71 L entre menor e maior valor de biogás produzido indicando uma instabilidade do processo tal como na co-DA hFORSU + GP (+45% COA).

A instabilidade obtida na produção diária de biogás encontra-se em linha com os valores obtidos por Zahedi et al. [22], o qual obteve uma instabilidade para valores de aumento de COA em 27,8% e 46,5%, e também por Silvestre et al. [73], o qual obteve uma maior instabilidade do processo com o aumento de COA a partir de 64%.

### 3.5.2. Produção cumulativa de biogás

Na Figura 3.21 observa-se a produção cumulativa de biogás, em condições de Pressão e Temperatura Ambiente Normais (PTAN) (25 °C e 1 atm), no ensaio de DA e co-DA.

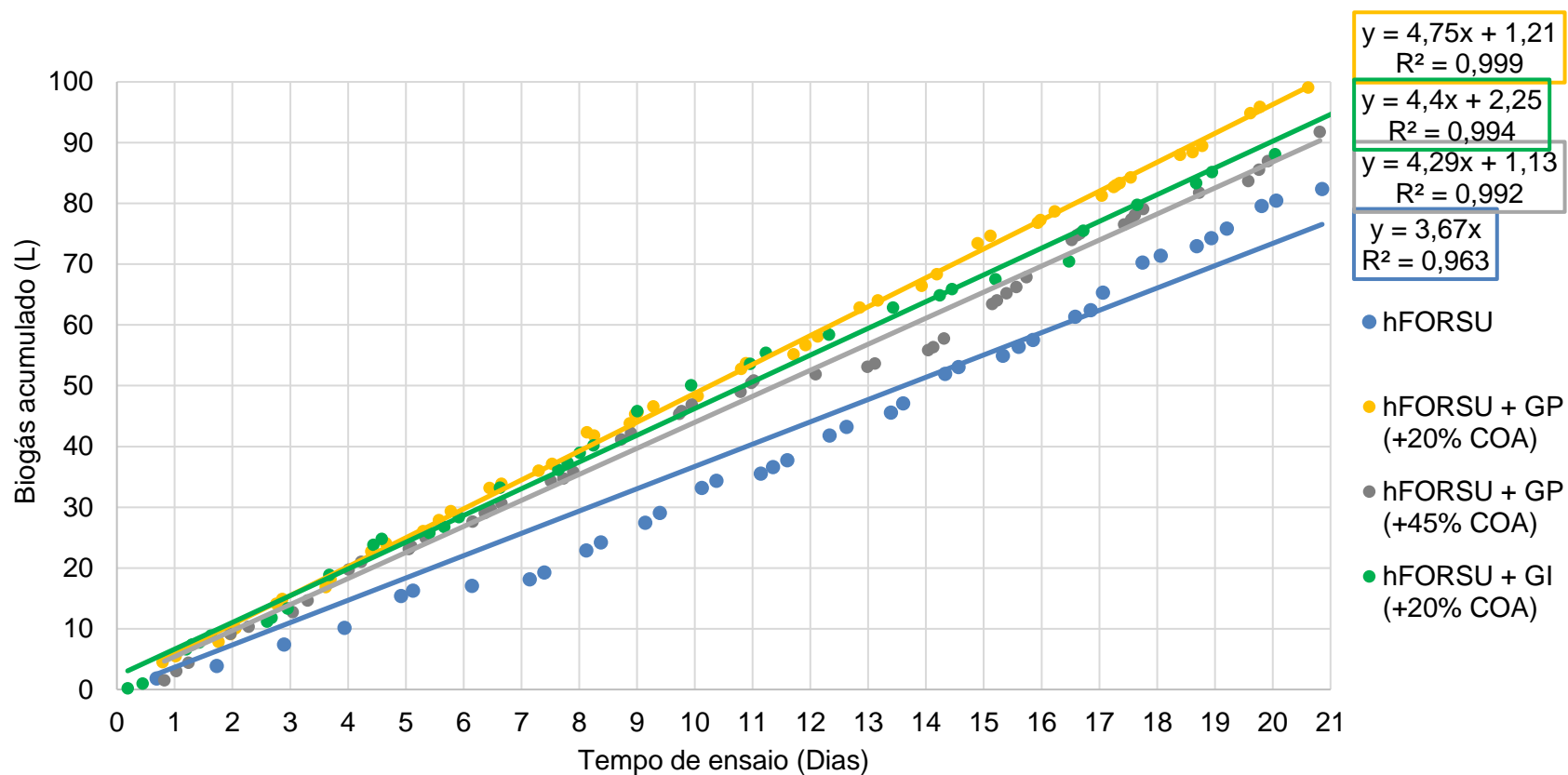


Figura 3.21 – Produção cumulativa de biogás em condições PTAN.

Da análise da Figura 3.21, conclui-se que a maior produção de biogás ocorreu no ensaio de co-DA de hFORSU + GP (+20% COA), com um valor de 99,1 L, em 21 dias. Este valor correspondeu a um aumento de 20,2% na produção cumulativa de biogás, em comparação ao obtido na DA de hFORSU, em 21 dias (82,4 L).

Quando aumentada a COA na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), observou-se uma diminuição da produção de biogás acumulado para 91,8 L. No entanto, este valor ainda significa um aumento de 11,4% face ao obtido na DA de hFORSU.

Na co-DA com GI (hFORSU + GI (+20% COA)) obteve-se um aumento da produção de biogás acumulado em 12,4% (92,6 L), face ao obtido na DA de hFORSU. No entanto, quando se compara estes valores com os que foram obtidos na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA), conclui-se que a adição de GP permitiu um maior aumento de produção de biogás acumulado em relação à adição de GI.

### 3.5.3. Composição do biogás quanto a percentagens médias de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S

A Figura 3.22 apresenta os valores médios, em percentagem, de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e vestígios de outros gases. A figura 5.23 apresenta o teor médio de H<sub>2</sub>S, CO e H<sub>2</sub> presentes no biogás produzido em cada ensaio.

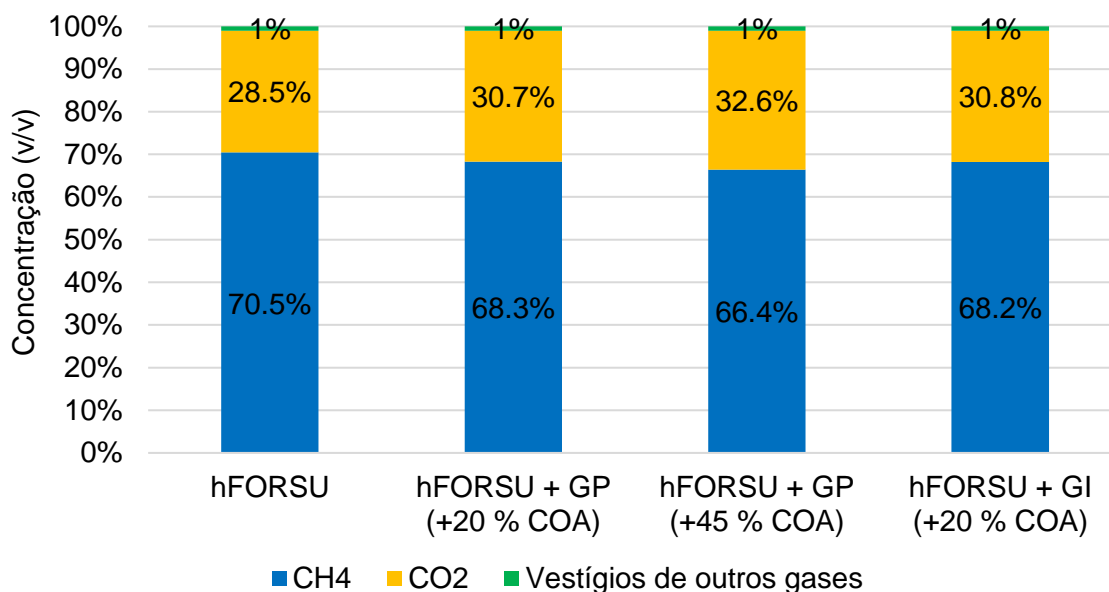


Figura 3.22 – Composição do biogás obtido em cada ensaio quanto a percentagem média de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e vestígios de outros gases.



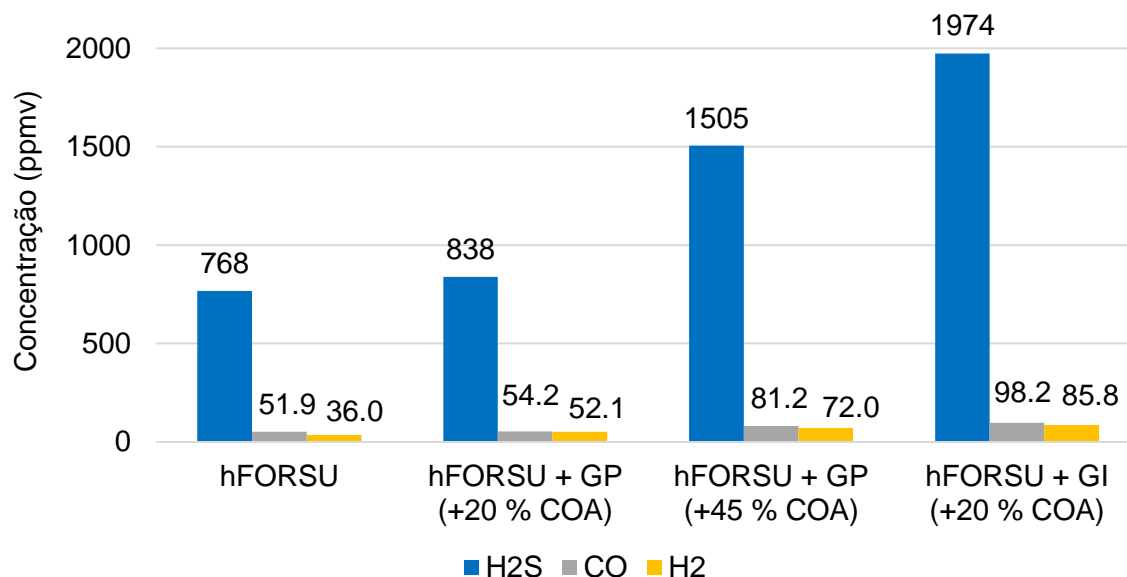


Figura 3.23 – Teor médio de H<sub>2</sub>S, CO e H<sub>2</sub> obtido no biogás em cada ensaio.

Nos ensaios de co-DA obteve-se uma ligeira diminuição da qualidade do biogás quanto à concentração percentual de CH<sub>4</sub>, nomeadamente na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), onde foi obtido um valor de 66,4% (v/v). Nos ensaios de co-DA com o aumento de COA em 20% (hFORSU + GP (+20% COA) e hFORSU + GI (+20% COA)) obteve-se um valor de CH<sub>4</sub>, de 68,3% (v/v) e 68,2% (v/v), respetivamente. Este decréscimo de CH<sub>4</sub> nos ensaios de co-DA, resultou num aumento de percentagem de CO<sub>2</sub> obtido no biogás.

Quanto aos valores obtidos para os teores médios de H<sub>2</sub>S, CO e H<sub>2</sub>, apresentados na figura 5.23, conclui-se que ocorreu um aumento destes valores na co-DA face ao obtido na DA de hFORSU. Os maiores valores médios de H<sub>2</sub>S registados foram de 1505 ppmv na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), e 1974 ppmv na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA).

Na DA de hFORSU e co-DA de hFORSU + GP (+20% COA), os valores são similares, com valores médios de 768 ppmv e 838 ppmv, respetivamente.

No caso do teor médio de Co e H<sub>2</sub>, não existiram indícios de inibição, nomeadamente o H<sub>2</sub>, o qual não ultrapassou os valores limites de 100 ppmv para início de inibição segundo Drosch [53].

### 3.6. Produção específica de biogás e metano

#### 3.6.1. Produção específica de biogás e metano face a teor de SV adicionados

A Figura 3.24 apresenta os valores obtidos para a produção específica de biogás e  $\text{CH}_4$  face a teor de SV adicionados nos ensaios de DA e co-DA.

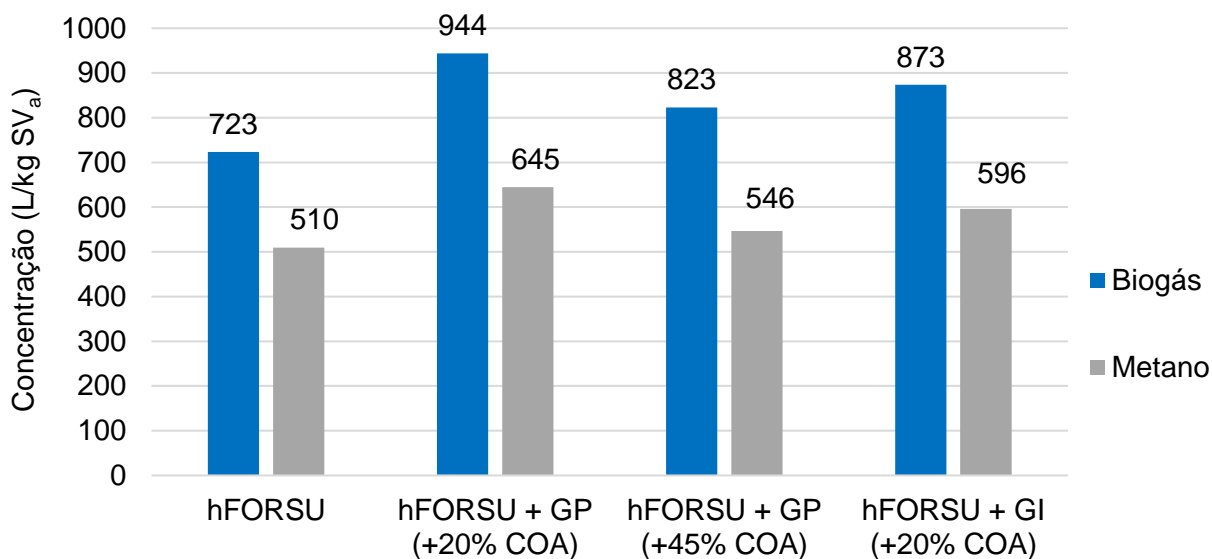


Figura 3.24 – Produção específica de biogás e metano face a teor de SV adicionado nos ensaios de DA e co-DA.

O maior valor de produção específica de biogás ocorreu na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA), com um valor de 944 L biogás/kg SV<sub>a</sub>, correspondente a um aumento de 30,4% de produção, face ao ensaio de DA de hFORSU, com 723 L biogás/kg SV<sub>a</sub> de produção específica. Na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA) obteve-se um decréscimo de produção para 823 L biogás/kg SV<sub>a</sub>, face ao obtido na co-DA+ de hFORSU + GP (+20% COA). Este decréscimo resulta de uma diminuição de biogás produzido no ensaio de co-DA de hFORSU + GP (+45% COA) em relação ao ensaio de co-DA de hFORSU + GP (+20% COA), e de um valor estável de COA em função de SV adicionados, nos ensaios de co-DA, que resulta do GP não possuir um teor de sólidos considerável.

Na co-DA com GI, hFORSU + GI (+20% COA), foi obtido uma produção específica de 873 L biogás/kg SV<sub>a</sub>, superior à DA de hFORSU em 20,7%. No entanto este valor foi

inferior ao valor obtido na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA), o que se deveu a uma menor produção de biogás na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA) em relação à co-DA de hFORSU + GP (+20% COA), e a uma COA, em função de SV adicionados, similar nos dois ensaios.

Quanto à produção específica de metano, face a teor de SV adicionados, o maior valor foi obtido na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA), de 645 L CH<sub>4</sub>/kg SV<sub>a</sub>, correspondente a um aumento de 26,5%, face à DA de hFORSU. O aumento de COA na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA) resultou num decréscimo da produção específica de CH<sub>4</sub> tal como na produção específica de biogás. Na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA) foi registado um menor aumento da produção específica, de 16,9%, em relação ao valor obtido na DA de hFORSU, tal como observado na produção específica de biogás. A similaridade obtida entre a produção específica de biogás e produção específica de metano deve-se aos valores estáveis de percentagem de metano no biogás, obtida nos quatros ensaios de DA.

Nos resultados encontrados em literatura, o maior valor obtido neste trabalho é superior ao maior valor obtido por M.S. Fountoulakis e T. Manios (2009) e Zahedi et al. [22], de 367 e 226 L CH<sub>4</sub>/kg SV<sub>a</sub>, respetivamente. No entanto, estes últimos autor e colaboradores obtiveram uma percentagem de aumento de 48,2% face ao ensaio base, valor que é superior aos 26,5% obtidos na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA).

Nartker et al. [74] registaram uma produção específica de 766 L CH<sub>4</sub>/kg SV<sub>a</sub>, sendo superior à obtida na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA). No entanto, estes autores realizaram o ensaio com um aumento de COA superior (+55% COA) à que foi utilizada no ensaio de co-DA de hFORSU + GP (+20% COA).

Apesar do maior valor de produção específica de biogás e metano ter ocorrido com diferentes aumentos de COA, todos os trabalhos identificados em que foi utilizada co-AD de glicerol, M.S. Fountoulakis e T. Manios (2009), Zahedi et al. [22], Nartker et al. [74], Silvestre et al. [73] e Nuchdang e Phalakornkule [71], registaram um decréscimo da produção específica com o aumento de COA a partir de adição de glicerol. Deste modo, o decréscimo da produção específica de biogás e metano na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA) encontra-se em linha com os resultados apresentados por estes autores.

### 3.6.2. Produção específica de biogás e metano face a teor de CQOs adicionados

Na Figura 3.25 apresentam-se os valores obtidos para a produção específica de biogás e metano, face a teor de CQOs adicionado, nos ensaios de DA e co-DA.

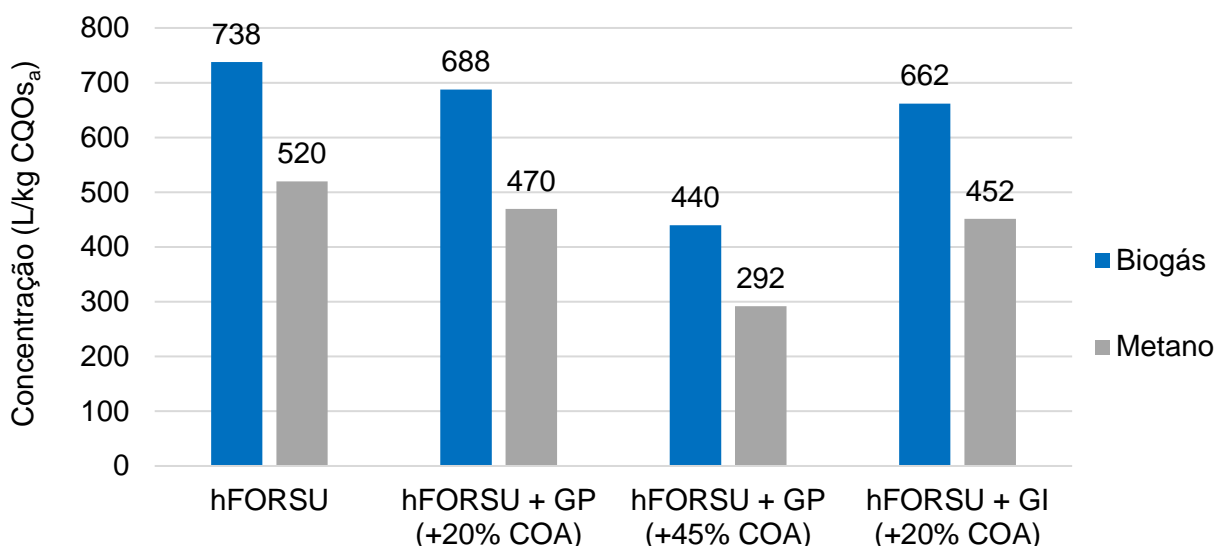


Figura 3.25 - Produção específica de biogás e metano face a teor de CQOs adicionado nos ensaios de DA e co-DA.

O maior valor da produção específica de biogás ocorreu na DA de hFORSU, com um valor de 738 L biogás/kg CQOs<sub>a</sub>. Com a adição de GP na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA) obteve-se um decréscimo para 688 L biogás/kg CQOs<sub>a</sub>, face ao obtido na DA de hFORSU. Com a adição de maior quantidade de GP na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), obteve-se um decréscimo para 440 L biogás/kg CQOs<sub>a</sub>. Na co-DA de hFORSU + GI (+20% COA) obteve-se um valor de 662 L biogás/kg CQOs<sub>a</sub>, inferior ao valor obtido na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA) e DA de hFORSU.

Quanto à produção específica de metano, tal como na produção específica de biogás, o maior valor foi obtido na DA de hFORSU, de 520 L CH<sub>4</sub>/kg CQOs<sub>a</sub>. O aumento de COA através de adição de GP resultou num decréscimo da produção específica de CH<sub>4</sub> para 470 e 292 L CH<sub>4</sub>/kg CQOs<sub>a</sub> na co-DA de hFORSU + GP (+20% COA) e co-DA de hFORSU + GP (+45% COA), respetivamente. Com a adição de GI, na co-DA de hFORSU

+ GI (+20% COA) foi registado um valor, de 452 L CH<sub>4</sub>/kg CQOs<sub>a</sub>, próximo da co-DA de hFORSU + GP (+20% COA), mas inferior em relação ao valor obtido na DA de hFORSU.

Estes valores significam um impacto negativo da adição de GP e GI na produção específica de biogás e metano quanto a teor de CQOs adicionado. Estes resultados deveram-se ao fato do aumento de CQOt através da adição de CQOs ter resultado numa menor percentagem de CQO suspenso tal como observado na eficiência de remoção de CQOt e CQOs. O CQOs que não foi removido face ao aumento de biogás e metano resultou assim numa diminuição da produção específica de biogás e metano nos ensaios de co-DA em relação à DA de FORSU.

Estes resultados encontram-se em linha com os obtidos pelos autores M.S. Fountoulakis e T. Manios (2009) [89], os autores obtiveram um processo estável com maior produção de biogás, em adição de 1%(v/v) de GI em lamas de ETAR, e degradação e indícios de inibição do processo em alimentações com adição de GI superior a 1% (v/v).

#### 4. Conclusão e perspectivas de trabalho futuro

O substrato base, hFORSU, em comparação a ensaios da literatura, apresentou teores de ST e SV em concordância, elevados teores de CQOt e CQOs, elevadas concentrações de ácido acético, butírico e propiónico, e baixa razão C/N. A adição de um co-substrato, como o GP ou o GI, com elevada biodegradabilidade e concentração de C, permitiu obter uma melhoria no equilíbrio da razão de nutrientes. No entanto, este equilíbrio não foi suficiente para alcançar a gama ótima de valores citada por outros autores.

No ensaio de hFORSU + GP (+20% COA) foi obtido o maior valor de produção cumulativa de biogás, com 99,1 L, correspondente a um aumento de 20,2% em relação à DA de hFORSU. Neste ensaio foi também obtido o maior valor de produção específica de biogás e metano em função dos SV adicionados, de 944 L biogás/kg SV<sub>a</sub> e 645 L metano/kg SV<sub>a</sub>, correspondentes a um aumento de 30,4% e 26,5%, respectivamente, em relação à DA de hFORSU. Os valores obtidos encontraram-se em concordância com o maior valor de eficiência de remoção de SV e de N-kjeldahl. O mesmo não ocorreu na eficiência de remoção de CQOs, para a qual se observou uma diminuição, correspondente a um menor teor de CQO suspenso e a uma menor produção específica de biogás e metano em função de CQOs adicionado. Neste ensaio obteve-se a maior estabilidade de produção de biogás e metano, traduzida por uma maior razão de ácido acético/ácido propiónico.

Na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA) observou-se uma deterioração da degradação da matéria orgânica e acumulação de N, indicados pelo decréscimo da eficiência de remoção de SV e de N-kjeldahl. Foi registada alguma instabilidade do processo, tal como indicada pela variação dos valores de biogás produzido diariamente e pela razão de ácido acético/ácido propiónico <1. Consequentemente, foi observado um decréscimo da produção cumulativa de biogás e produção específica de biogás e metano em função dos SV adicionados, em relação ao ensaio de co-DA de hFORSU + GP (+20% COA). O comportamento do processo de co-DA neste ensaio encontrou-se em concordância com o reportado por outros autores para um aumento da COA.

No ensaio de co-DA de hFORSU + GI (+20% COA), foi obtido um substrato com a maior razão C/N dentro dos ensaios realizados, de 12,0. No entanto, este aumento da razão C/N não correspondeu a uma otimização do processo, a co-DA com GI apresentou resultados indesejáveis, tais como uma deterioração da degradação da matéria orgânica e acumulação de N, indicados pelo decréscimo da eficiência de remoção de SV e de N-kjeldahl. Estes resultados corresponderam a um menor valor de produção cumulativa de

biogás, e menor valor de produção específica de biogás e metano em função de SV adicionados, em relação aos ensaios de co-DA. Verificou-se ainda, nesta co-DA, uma maior degradação da qualidade de biogás nomeadamente um aumento da concentração de  $H_2S$  para valores de 1974 ppmv. Entre os resultados observados com GP e GI na co-DA, observou-se uma semelhança de resultados nos ensaios de hFORSU + GP (+45% COA) e hFORSU + GI (+20% COA).

No geral, a utilização de glicerol como co-substrato provou ser interessante, obtendo-se uma estabilização do processo e um aumento de biogás produzido sem grande diminuição da sua qualidade. No entanto, um aumento de COA elevado como o registado no aumento de COA em função de SV na co-DA de hFORSU + GP (+45% COA) e hFORSU + GI (+20% COA), pode conduzir a uma deterioração da estabilidade do processo e diminuição da produção de biogás, assim como a uma possibilidade de inibição do processo.

Após a realização desta dissertação surgiram alguns tópicos a explorar no futuro tais como um estudo de vários aumentos de COA através da adição de GI na co-DA de modo a obter o aumento de COA que gera melhores resultados, e uma avaliação técnico-económica sobre a otimização de produção de biogás da DA de hFORSU, através da co-DA com GP e da co-DA com GI, comparando as duas co-digestões, tendo em conta os custos associados a disponibilidade de cada um dos co-substratos.

## Referências bibliográficas

- [1] L. J. I. da C. L. Carvalho, “Avaliação Do Potencial De Produção De Biogás a Partir De Biomassa Proveniente De Culturas Dedicadas E De Lamas De Etari,” Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Sistemas Bioenergéticos. Instituto superior de Agronomia de Lisboa da Universidade Técnica de Lisboa, 2010.
- [2] A. G. Olabi, “Energy quadrilemma and the future of renewable energy,” *Energy*, vol. 108, pp. 1–6, 2016.
- [3] DGEG, “Estatísticas Rápidas: Renováveis - nº 164,” no. 164, p. 21, 2018.
- [4] G. V. Rupf, P. A. Bahri, K. De Boer, and M. P. McHenry, “Broadening the potential of biogas in Sub-Saharan Africa: An assessment of feasible technologies and feedstocks,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 61, pp. 556–571, 2016.
- [5] A. Molino, F. Nanna, Y. Ding, B. Bikson, and G. Braccio, “Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste,” *Fuel*, vol. 103, pp. 1003–1009, 2013.
- [6] J. Vasco-Correa, S. Khanal, A. Manandhar, and A. Shah, “Anaerobic digestion for bioenergy production: Global status, environmental and techno-economic implications, and government policies,” *Bioresour. Technol.*, vol. 247, no. July 2017, pp. 1015–1026, 2017.
- [7] DGEG, “Estatísticas Rápidas: Renováveis - nº 153,” 2017.
- [8] J. F. M. Alves, “Valorização de Resíduos por Co-digestão Aneróbia,” Dissertação de Mestrado em Sistemas de Energias Renováveis. Escola Superior de Tecnologia e Gestão. Instituto Politécnico de Viana do Castelo, 2015.
- [9] J. B. Holm-Nielsen, T. Al Seadi, and P. Oleskowicz-Popiel, “The future of anaerobic digestion and biogas utilization,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 22, pp. 5478–5484, 2009.
- [10] “Decreto-Lei n.º 231/2012 de 26 outubro,” *Diário da República*, vol. 1ª Série, no. N°52, pp. 6103–6204, 2015.
- [11] IEA, “Executive Summary,” 2016.
- [12] S. S. Bundgaard, A. Kofoed-Wiuff, and K. B. Herrmann, Ivan Tengbjerg Karlsson, “Experiences with biomass in Denmark Systems Analysis Division Department of Management Experiences with biomass in Denmark,” Department of Management Engineering, Technical University of Denmark, 2014.
- [13] L. André, A. Pauss, and T. Ribeiro, “Solid anaerobic digestion: State-of-art, scientific



- and technological hurdles,” *Bioresour. Technol.*, vol. 247, pp. 1027–1037, 2018.
- [14] EUROBSERV'ER, “Biogas Barometer,” <http://www.eurobserv-er.org/>, *acedido em Setembro 2017*, 2014.
- [15] Global Methane Initiative, “Overview of Anaerobic Digestion for Municipal Solid Waste,” 2016.
- [16] Instituto Nacional de Estatística I. P., “Estatísticas do Ambiente 2015,” 2016.
- [17] C. . Borrego, M. . Coutinho, L. . Arroja, C. . Ribeiro, and F. Leão, “Persu 2020 - Avaliação ambiental. Resumo não técnico,” *Inst. do Ambient. e Desenvolv.*, p. 125, 2014.
- [18] Valorsul SA, “Relatório de Gestão e Contas 2015,” 2016.
- [19] M. R. Monteiro, C. L. Kugelmeier, R. S. Pinheiro, M. O. Batalha, and A. da Silva César, “Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 88, no. November 2017, pp. 109–122, 2018.
- [20] M. B. Viana, A. V. Freitas, R. C. Leitão, G. A. S. Pinto, and S. T. Santaella, “Anaerobic digestion of crude glycerol: a review,” *Environ. Technol. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 81–92, 2012.
- [21] O.-F. and A. O. of the U. Nations, *OECD-FAO Agricultural Outlook 2013*. 2013.
- [22] S. Zahedi, R. Solera, J. L. García-Morales, H. Ennouri, and D. Sales, “Evaluation of the effect of glycerol supplementation on the anaerobic digestion of real municipal solid waste in batch mode,” *Fuel*, vol. 193, pp. 15–21, 2017.
- [23] M. S. Fountoulakis and T. Manios, “Enhanced methane and hydrogen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 12, pp. 3043–3047, 2009.
- [24] T. A. Seadi *et al.*, “Biogas Handbook,” BiG>East project - University of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs Vej 9-10, 2008.
- [25] D. Almeida Streitwieser, “Comparison of the anaerobic digestion at the mesophilic and thermophilic temperature regime of organic wastes from the agribusiness,” *Bioresour. Technol.*, vol. 241, pp. 985–992, 2017.
- [26] Q. Lin *et al.*, “Temperature regulates deterministic processes and the succession of microbial interactions in anaerobic digestion process,” *Water Res.*, vol. 123, pp. 134–143, 2017.
- [27] I. Angelidaki and W. Sanders, “Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 117–129, 2004.
- [28] C. Zhang, H. Su, J. Baeyens, and T. Tan, “Reviewing the anaerobic digestion of

- food waste for biogas production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 38, pp. 383–392, 2014.
- [29] F. M. Pelleri and E. Gidarakos, “Anaerobic digestion of solid agroindustrial waste in semi-continuous mode: Evaluation of mono-digestion and co-digestion systems,” *Waste Manag.*, vol. 68, pp. 103–119, 2017.
- [30] S. E. Lancinha, “Produção de Biogás como Fonte Renovável de Energia a partir de Resíduos da Cultura do Milho,” Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia das Energias Renováveis. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [31] D. Mara and N. Horan, *Handbook of Water and Wastewater Microbiology*. 2003.
- [32] R. Chandra, H. Takeuchi, and T. Hasegawa, “Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 3, pp. 1462–1476, 2012.
- [33] S. Santos, N. Lapa, J. Morais, H. Lopes, and B. Mendes, “The effect of thermal pre-treatments on mesophilic anaerobic digestion of a food residue,” in *Book of Proceedings of the 2nd International Conference on Wastes – Solutions, Treatments and Opportunities, 11th-13th September 2013*, 2013, pp. 127–132.
- [34] T. Abbasi, S. M. Tauseef, and S. A. Abbasi, “Anaerobic digestion for global warming control and energy generation - An overview,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 3228–3242, 2012.
- [35] A. N. Matheri, S. N. Ndiweni, M. Belaid, E. Muzenda, and R. Hubert, “Optimising biogas production from anaerobic co-digestion of chicken manure and organic fraction of municipal solid waste,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 80, no. March 2016, pp. 756–764, 2017.
- [36] D. Deublein and A. Steinhauser, *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*, 2<sup>o</sup> Edition. Wiley-Vch, 2010.
- [37] E. Muzenda, “Bio-methane Generation from Organic Waste: A Review,” *Proc. World Congr. Eng. Comput. Sci.*, vol. II, pp. 22–24, 2014.
- [38] e J. P. B. M. N. Lapa, E. Surra, I. A. A. C. Esteves, R. P. P. L. Ribeiro, *Chapter 15 in Biofuels production and processing technology*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2018.
- [39] B. Schink, “Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation.,” *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 61, no. 2, pp. 262–280, 1997.

- [40] G. dos S. Silveira, "Estudo de Co-digestão Anaeróbia De Lamas Domésticas com o Efluente da Indústria da Fermentação da Levedura do Pão da Empresa Mauri Fermentos," Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Energia e Bioenergia. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 2009.
- [41] P. J. Jørgensen, "Biogas - green energy," *PlanEnergi Res. a Day - Fac. Agric. Sci. Aarhus Univ.*, no. 2, p. 36, 2009.
- [42] R. Kothari, A. K. Pandey, S. Kumar, V. V. Tyagi, and S. K. Tyagi, "Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 174–195, 2014.
- [43] R. Rajagopal, D. I. Massé, and G. Singh, "A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia," *Bioresour. Technol.*, vol. 143, pp. 632–641, 2013.
- [44] S. Jain, S. Jain, I. T. Wolf, J. Lee, and Y. W. Tong, "A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 52, pp. 142–154, 2015.
- [45] J. Fernández-Rodríguez, M. Pérez, and L. I. Romero, "Dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid wastes: Solid retention time optimization," *Chem. Eng. J.*, vol. 251, pp. 435–440, 2014.
- [46] C. Mao, Y. Feng, X. Wang, and G. Ren, "Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 540–555, 2015.
- [47] A. Wellinger, "Process design of agricultural digesters," *Nov. Energ. GmbH*, pp. 1–28, 1999.
- [48] A. J. Ward, P. J. Hobbs, P. J. Holliman, and D. L. Jones, "Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, pp. 7928–7940, 2008.
- [49] L. Appels, J. Baeyens, J. Degreè, and R. Dewil, "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 34, no. 6, pp. 755–781, 2008.
- [50] C. Zhang, G. Xiao, L. Peng, H. Su, and T. Tan, "The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure," *Bioresour. Technol.*, vol. 129, pp. 170–176, 2013.
- [51] X. Wang, G. Yang, Y. Feng, G. Ren, and X. Han, "Optimizing feeding composition

and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw,” *Bioresour. Technol.*, vol. 120, pp. 78–83, 2012.

- [52] J. L. Chen, R. Ortiz, T. W. J. Steele, and D. C. Stuckey, “Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 32, no. 8, pp. 1523–1534, 2014.
- [53] B. Drosch, “Process monitoring in biogas plants,” 2013.
- [54] P. Weiland, “Biogas production: Current state and perspectives,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 4, pp. 849–860, 2010.
- [55] D. C. L. Azeitona, “Efeitos de Pré-tratamentos Térmicos na Digestão Anaeróbia Termófila de Resíduos de Casca de Batata,” Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia e Segurança Alimentar. Faculdade de Ciências e Tecnologias - Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- [56] A. Schattauer, E. Abdoun, P. Weiland, M. Plöchl, and M. Heiermann, “Abundance of trace elements in demonstration biogas plants,” *Biosyst. Eng.*, vol. 108, no. 1, pp. 57–65, 2011.
- [57] W. Bischofsberger, N. Dichtl, K. R. Carl, and F. Seyfried, *Anaerobtechnik*. Berlin, Germany: Springer, 2005.
- [58] M. S. Romero-Güiza, J. Vila, J. Mata-Alvarez, J. M. Chimenos, and S. Astals, “The role of additives on anaerobic digestion: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 1486–1499, 2016.
- [59] B. K. Ahring, “Biomethanation II,” *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, vol. 82, no. 9, p. 200, 2003.
- [60] A. B. Pontes and B. R. Maricato, “Estudo da viabilidade económica da implementação de uma microturbina,” Estudo de Viabilidade Económica para o Departamento de Engenharia Mecânica - Ramo de Termodinâmica e fluidos - Gestão da Energia. Faculdade de Ciências e Tecnologias - Universidade de Coimbra, 2003.
- [61] E. de J. M. Crespo, “Digestão Anaeróbia de resíduos agroalimentares : Reutilização das frações líquidas e sólidas ( state-of-art ),” Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia. Faculdade de Ciências e Tecnologias - Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [62] M. F. da C. Nogueira, “Novos Eco-Adsorventes para o Pré-Condicionamento do Biogás,” Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia das

Energias Renováveis. Faculdade de Ciências e Tecnologias - Universidade Nova de Lisboa, 2017.

- [63] E. A. dos S. Moço, “Projeto de uma unidade produtora de biogás,” Projecto apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Química. Escola Superior de Tecnologia de Tomar - Instituto Politécnico de Tomar, 2012.
- [64] S. A. Neshat, M. Mohammadi, G. D. Najafpour, and P. Lahijani, “Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 79, no. May, pp. 308–322, 2017.
- [65] República Portuguesa, “Decreto de Lei n.º 225/2007 de 31 de Maio de 2007,” *Diário da República*, vol. 1ª Série, no. N°105, pp. 3630–3638, 2007.
- [66] R. J. Patinvoh, O. A. Osadolor, K. Chandolias, I. Sárvári Horváth, and M. J. Taherzadeh, “Innovative pretreatment strategies for biogas production,” *Bioresour. Technol.*, vol. 224, pp. 13–24, 2017.
- [67] H. Hartmann, “Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste with recirculation of process water. Ph.D. Thesis,” Technical University of Denmark, 2003.
- [68] L. M. Vicente, “Contribuição para o Estudo da Modelação da Digestão Anérobica de Resíduos Sólidos. Estudo da Influência da Geometria do Reactor na Cinética do Processo,” Dissertação apresentada para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Sanitária, na especialidade de Sistemas de Tratamento. Faculdade de Ciências e Tecnologias - Universidade Nova de Lisboa., 2008.
- [69] R. Campuzano and S. González-Martínez, “Influence of process parameters on the extraction of soluble substances from OFMSW and methane production,” *Waste Manag.*, vol. 62, pp. 61–68, 2017.
- [70] F. J. Andriamanohiarisoamanana *et al.*, “Anaerobic co-digestion of dairy manure, meat and bone meal, and crude glycerol under mesophilic conditions: Synergistic effect and kinetic studies,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 40, pp. 11–18, 2017.
- [71] S. Nuchdang and C. Phalakornkule, “Anaerobic digestion of glycerol and co-digestion of glycerol and pig manure,” *J. Environ. Manage.*, vol. 101, pp. 164–172, 2012.
- [72] S. Astals, V. Nolla-Ardèvol, and J. Mata-Alvarez, “Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate,”

*Bioresour. Technol.*, vol. 110, pp. 63–70, 2012.

- [73] G. Silvestre, B. Fernandez, and A. Bonmatí, “Addition of crude glycerine as strategy to balance the C/N ratio on sewage sludge thermophilic and mesophilic anaerobic co-digestion,” *Bioresour. Technol.*, vol. 193, pp. 377–385, 2015.
- [74] S. Nartker, M. Ammerman, J. Aurandt, M. Stogsdil, O. Hayden, and C. Antle, “Increasing biogas production from sewage sludge anaerobic co-digestion process by adding crude glycerol from biodiesel industry,” *Waste Manag.*, vol. 34, no. 12, pp. 2567–2571, 2014.
- [75] E. Surra, M. Bernardo, N. Lapa, I. Esteves, I. Fonseca, and J. Paulo, “Maize cob waste pre-treatments to enhance biogas production through co-anaerobic digestion with OFMSW,” *Waste Manag.*, vol. 72, pp. 193–205, 2018.
- [76] I. F. Franco Neto, “Estudo dos processos de nitrificação e desnitrificação numa Estação de Tratamento de Águas Residuais,” Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia e Segurança Alimentar – Qualidade Alimentar. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [77] M. Ahmadi-Pirlou, M. Ebrahimi-Nik, M. Khojastehpour, and S. H. Ebrahimi, “Mesophilic co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge: Effect of mixing ratio, total solids, and alkaline pretreatment,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 125, pp. 97–104, 2017.
- [78] F. Liotta *et al.*, “Effect of total solids content on methane and volatile fatty acid production in anaerobic digestion of food waste,” *Waste Manag. Res.*, vol. 32, no. 10, pp. 947–953, 2014.
- [79] J. Yi, B. Dong, J. Jin, and X. Dai, “Effect of increasing total solids contents on anaerobic digestion of food waste under mesophilic conditions: Performance and microbial characteristics analysis,” *PLoS One*, vol. 9, no. 7, 2014.
- [80] APHA, “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater - Method 2540,” 2005.
- [81] APHA, “American Water Works Association, Water Pollution Control Federation - Method 5520,” 2005.
- [82] Dansk Standardiseringsrad, “ISO 5664:1984,” 1984.
- [83] International Standard, “ISO 6878:2004,” 2004.
- [84] EPA, “Method 3051 A - Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils,” 1998.
- [85] European Standard, “EN 15290:2011. Solid biofuels - Determination of major

elements: Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti,” 2011.

- [86] S. Pavi, L. E. Kramer, L. P. Gomes, and L. A. S. Miranda, “Biogas production from co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and fruit and vegetable waste,” *Bioresour. Technol.*, vol. 228, pp. 362–367, 2017.
- [87] M. A. Khan *et al.*, “Optimization of process parameters for production of volatile fatty acid, biohydrogen and methane from anaerobic digestion,” *Bioresour. Technol.*, vol. 219, pp. 738–748, 2016.
- [88] Fisher Scientific UK, “Fischer Chemical: Safety Data Sheet - Glycerol G/0650/15, CAS-NO: 56-81-5,” no. 11. pp. 2–9, 2017.
- [89] M. S. Fountoulakis, I. Petousi, and T. Manios, “Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production,” *Waste Manag.*, vol. 30, no. 10, pp. 1849–1853, 2010.